Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

ZUSAMMENSETZUNG KÜNSTLICHER SPEICHEL UND IHRE ANWENDUNG IN DER ZAHNHEILKUNDE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
der Medizinischen Fakultät
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
DR. MARTIN KIRSTEIN
aus Düsseldorf

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0092

Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

ZUSAMMENSETZUNG KÜNSTLICHER SPEICHEL UND IHRE ANWENDUNG IN DER ZAHNHEILKUNDE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
der Medizinischen Fakultät
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
DR. MARTIN KIRSTEIN
aus Düsseldorf

1986

Dekan:	Professor Dr. J. Dichgans
1. Berichterstatter:	Professor Dr. H. Weber
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Dr. P. Riethe

Druck: Zeeb-Druck, Tübingen 7 (Hagelloch)

Für Gunhild

INHALTSVERZEICHNIS

1.	**Einleitung**	3
2.	**Ziel dieser Arbeit**	4
3.	**Material und Methodik**	4
4.	**Untersuchungen an natürlichen Speichellösungen**	5
4.1.	Methodik	5
4.1.1.	Gewinnung und Untersuchung	5
4.1.2.	Analyse	6
4.2.	Zielsetzungen	7
4.2.1.	Erstellen von Normwerten	7
4.2.2.	Synthese künstlicher Speichellösungen	8
4.2.3.	Modelle zur Kariogenese	8
5.	**Zusammensetzung natürlichen Speichels**	9
5.1.	Anorganische Bestandteile	10
5.1.1.	Kalzium	10
5.1.2.	Anorganisches Phosphat	10
5.1.3.	Natrium	10
5.1.4.	Kalium	11
5.1.5.	Magnesium	11
5.1.6.	Fluorid	11
5.1.7.	Wasserstoffionen	11
5.1.8.	Thiocyanat	11
5.1.9.	Jodid	11
5.2.	Organische Bestandteile	16
6.	**Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen**	20
6.1.	Anorganische Bestandteile	20
6.2.	Organische Bestandteile	21
7.	**Anwendungsgebiete künstlicher Speichel**	31
7.1.	Experimentelle Anwendung	31
7.1.1.	Korrosionsuntersuchungen an Amalgamlegierungen	31
7.1.2.	Korrosionsuntersuchungen an Kontaktflächen Gold/Amalgam	35
7.1.3.	Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen	36
7.1.4.	Rheologische Untersuchungen	37
7.1.5.	Adhäsionsuntersuchungen	38
7.2.	Therapeutische Anwendung	39

8.	**Diskussion**	40
8.1.	Unterschiede im Korrosionsverhalten künstlicher Speichel in Abhängigkeit von den verwendeten Standardlösungen	40
8.2.	Unterschiede im Korrosionsverhalten durch Variation der Einzelbestandteile	43
8.2.1.	Einfluß anorganischer Bestandteile	44
8.2.2.	Einfluß organischer Bestandteile	46
8.2.3.	Einfluß der Belüftung	49
8.2.4.	Einfluß der Gase	50
8.3.	Schwierigkeiten bei der Herstellung künstlicher Speichellösungen	51
8.3.1.	Variationsbreite natürlichen Speichels	51
8.3.2.	Bakterielle Interaktionen	52
8.3.3.	Puffersysteme	53
8.3.4.	Löslichkeit des Hydroxylapatits	54
8.4.	Schlußfolgerungen	55
9.	**Zusammenfassung**	57
10.	**Tabellen**	58
11.	**Literaturverzeichnis**	61

1. Einleitung

Die wissenschaftliche Zahnheilkunde beschäftigt sich in großem Maße mit Vorgängen, die sich innerhalb der Mundhöhle abspielen, z.B. auf den Gebieten der Kariesforschung, der Biokompatibilitätstestung von zahnärztlichen Werkstoffen oder der Grundlagenforschung. Experimentell gesicherte Aussagen bedürfen der Simulation dieser in einem biologischen System ablaufenden Vorgänge unter standardisierten Laborbedingungen. Hierzu ist sehr oft die Anwesenheit eines geeigneten Speichels erforderlich. Neben der Verwendung eines natürlich gewonnenen Mediums scheint ein synthetisches Produkt von Nutzen. Dieses sollte sich am natürlichen Vorbild orientieren. Bei der Herstellung eines künstlichen Speichels ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten aus der großen inter- und intraindividuellen Variationsbreite der Konzentration der Einzelbestandteile sowie aus der Definition der für die jeweilige Untersuchung relevanten Einzelkomponenten.

Frühere Untersuchungen z.B. auf den Gebieten der Kariogenese, der Korrosion von Amalgam- und Dentallegierungen, dem Quellverhalten von Füllungsmaterialien lassen eine einheitliche Anleitung zur Herstellung einer künstlichen Speichellösung vermissen. Deshalb ist ein Überblick über die z.Zt. verwendeten Lösungen von großem Interesse.

2. Ziel dieser Arbeit

Es ist Zielsetzung dieser Arbeit, mittels eines Literaturstudiums die in wissenschaftlichen Veröffentlichungen des letzten Jahrzehnts benutzten künstlichen Speichellösungen zusammenzustellen. Als Vergleich dient die Zusammensetzung des natürlichen Speichels, auf die kurz eingegangen wird. Neben der allgemeinen Sichtung der Literatur sollen diejenigen Arbeiten besondere Beachtung finden, die das Korrosionsverhalten dentaler Legierungen untersuchen. Die Problematik der Entwicklung und technischen Herstellung künstlicher Speichel soll erörtert und die Zielsetzungen künftiger experimenteller Fragestellungen definiert werden.

3. Material und Methodik

Entsprechend der Zielsetzung (s. 2.) wurde versucht, durch Studium der Literatur einen möglichst repräsentativen Querschnitt zu erhalten. Das Quellenstudium stützt sich auf wissenschaftlich relevante Zeitschriften und Buchbeiträge des letzten Jahrzehnts sowie wichtige Veröffentlichungen der früheren Zeit. Folgende Schlüsselworte (engl. key words) dienten zur Orientierung: saliva, artificial saliva, mouthwashes, corrosion, electrolytes.

4. Untersuchungen an natürlichen Speichellösungen

4.1. Methodik

4.1.1. Gewinnung und Untersuchung

Bei der Untersuchung natürlichen Speichels stellt sich die Schwierigkeit der Gewinnung der Proben. Will man die Testmethoden standardisieren, bestehen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich

- der Gewinnungsmethode, z.B. der Ableitung des Sekrets mittels Drainage aus den Orifizien der Drüsenausführungsgänge, Gewinnung mittels Mundspülwasser etc.,
- der Art und des Umfangs der vorherigen Stimulation der Drüsen,
- der Art der untersuchten Drüse, z.B. Glandula parotis, Glandula submandibularis, Glandula sublingualis etc.,
- der weiteren Analyse, z.B. Tiefgefrieren, Zentrifugation oder Sofortuntersuchung nativen Speichels,
- der Auswahl der Testpersonen, z.B. nach Alter, Geschlecht, Gesundheitszustand.

Eine Reihe von Autoren haben die Einflüsse der Testmethodik auf die gemessenen Ergebnisse beschrieben (1, 10, 11, 13, 29, 33, 34, 35, 40, 49, 57). NAVAZESH und CHRISTENSEN 1982 untersuchten verschiedene Methoden zur Speichelgewinnung: Drainage, Saugen, Abtupfen unter verschiedenen stimulierenden Einflüssen (gustatorischer Reiz wie saure Drops, in Säure getränktes Filterpapier, mastikatorischer Reiz wie Kauen mit konstanter Kaurate). Die Autoren stellten fest, daß die Abstrichtechnik nicht verläßlich sei, und die Gewinnung von Speichel unter Kaubedingungen von variablen Speichelfließraten beeinflußt sei. Die gustatorischen Reize bewirkten dagegen eine relativ konstante Speichelzusammensetzung bei hoher und niedriger Speichelfließrate. Die Autoren empfahlen, unter den Bedingungen des Ruhespeichelflusses zu messen. Insgesamt sei die

interindividuelle Variabilität geringer als die Schwankungsbreite der Testergebnisse bei den Meßwerten der Einzelperson.

FINKELSTEIN und GREENER 1977 gewannen Stimulationsspeichel nach Kauen zucker- und proteinfreien Kaugummis. Sie untersuchten frischen, frisch zentrifugierten, tiefgefrorenen Speichel und tiefgefrorenen Überschuß nach der Zentrifugation. DILENA et al. 1983 ließen die Probanden Kaugummi kauen und anschließend mit destilliertem Wasser spülen. BEN-ARYEH et al. 1984 zogen mittels Plastikspritze bei Kindern Speichelproben eine Stunde nach der letzten Mahlzeit auf. Erwachsene ließen sie in ein Gefäß speien. LAGERLOEF und LINDQVIST 1982, LAGERLOEF 1982 und LAGERLOEF und EKSTRAND 1982 stimulierten die Probanden mit Zitronensäure verschiedener Konzentrationen und stellten dann den Speichelfluß auf eine konstante Fließrate von 1,5 ml/min und einen pH-Wert von 6,6 ein. Dann hielten sie eine Saugglocke über den Ausführungsgang des Ductus parotideus und leiteten das Sekret in ein mit einem 5 %-igen Luft/Kohlendioxid-Gemisch belüftetes Gefäß. KIRCH et al. 1947, DREISBACH 1960 und MEYER und NALLY 1975 regten den Speichelfluß ihrer Probanden mittels Kauen von Paraffin an. SHAW et al. 1983 verwendeten unstimulierten Submandibularis- und Sublingualisspeichel bei direkter Ableitung durch einen Tubus, nachdem sie den Ductus parotideus vorher verschlossen hatten.

4.1.2. Analyse

Zur Analyse der Speichelkomponenten wurden neben konventionellen neue Methoden entwickelt (vgl. HUIZENGA und GIPS 1982, IZUTSU 1981, LAGERLOEF und LINDQVIST 1982, LAGERLOEF 1982, PHIZACKERLY und AL-DABBAGH 1983). Die gemessenen Ergebnisse weisen, abhängig von der Empfindlichkeit der Meßapparaturen, der Aufbewahrung und Weiterverarbeitung der Meßproben im Labor eine erhebliche Streubreite auf (s. 5.)

4.4. Zielsetzungen

4.2.1. Erstellen von Normwerten

Verschiedene Autoren untersuchten natürlichen Speichel mit dem Ziel, Normwerte zu erstellen (1, 10, 11, 27, 29, 35, 48, 52). Alle Autoren betonten die diversen Einflußfaktoren auf die gemessenen Ergebnisse, die zu einer großen Streubreite der Werte führen (s. Tab. 6, im Anhang, S.58). Sogar in Standardlehrbüchern wie JENKINS 1966, RAUCH 1959, IYENGAR et al. 1978. findet man nur unpräzise Angaben über Normwerte der Einzelbestandteile natürlichen Speichels. Tab. 1 und 2 (im Text, S.12 ff.) geben eine Vorstellung von der Größenordnung der Meßwertbereiche. Der Zielsetzung der Arbeit entsprechend wird die Problematik nicht weiter vertieft.

BEN-ARYEH et al. 1984 beschrieben Normalwerte der Wasserstoffionenkonzentration, von Kalium, Kalzium, Magnesium, Chlorid, Immunglobulin A (Ig A), Proteinen, Amylase, Phosphat im Speichel von Kindern in Abhängigkeit von Geschlecht, Alter und Kost. DILENA et al. 1983 untersuchten den ionisierten Anteil am Gesamtkalziumspiegel im Vergleich mit der Plasmakonzentration. DREISBACH 1960 untersuchte das Kalziumbindungsvermögen natürlichen Speichels. Er fand Komplexbildner, die bis zur Hälfte des Gesamtkalziums binden können. KALIPATNAPU et al. 1983 fanden einen Anstieg des Protein- und Amylasespiegels bis zum mittleren Lebensalter. Danach bliebe der Proteinspiegel relativ konstant, während der Amylasespiegel absinke. Chronische Krankheiten korrelierten signifikant mit dem Absinken des Amylasespiegels, jedoch nicht mit dem Abfall des Gesamtproteingehalts. Daraus leiteten die Autoren die Forderung ab, die Aktivität bestimmter Enzymmuster verstärkt zur Diagnostik von Krankheiten anzuwenden. KIRCH et al. 1947 untersuchten Aminosäuren im menschlichen Speichel. Sie fanden 16 verschiedene Aminosäuren, jedoch keine Korrelation zwischen Serum- und Speichelspiegel. Dessen Höhe schwanke je nach Ernährung, Stoffwechselrate des Organismus und chemisch-metabolischer Aktivität der Mundflora.

LAGERLOEF und EKSTRAND 1982 untersuchten den Einfluß der Speichelfließrate auf den Gehalt an ionisiertem Kalzium. Sie stellten fest, daß mit steigender Fließrate auch der pH-Wert und der Proteinspiegel linear anstiegen. Umgekehrt vermindere sich der Anteil des ionisierten Kalziums mit steigendem Speichelfluß. MYCINSKA 1981 stellte bei Glukose und Cholesterin, weniger aber bei Chlorid im menschlichen Speichel einen 24-Stunden-Rhythmus fest. PICKERILL 1912 beschrieb den Anteil an Ptyalin, Rhodankali, Phosphat, Chlorid, Mucin, Harnstoff, Ammoniak, Milchsäure, Leucin, Gallensäure, Gallenfarbstoffen, Glukose, Glykogen, Immunkörper im Speichel.

4.2.2. Synthese künstlicher Speichellösungen

MUHLER und SWENSON 1947 untersuchten natürlichen Speichel mit dem Ziel, eine künstliche Lösung herzustellen, die in der Zusammensetzung dem natürlichen Vorbild ähnelt. Die Einflußfaktoren Diät, Tageszeit, Sekretionsrate und Stimulationsfaktoren wurden berücksichtigt. Alle anderen Autoren stellten künstliche Speichellösungen weniger zum Selbstzweck her, sondern für einen mehr oder weniger spezifischen Aufgabenbereich (s. 7.).

4.2.3. Modelle zur Kariogenese

Speicheluntersuchungen werden häufig mit der Fragestellung durchgeführt, welchen Einfluß die chemische Zusammensetzung des Speichels auf die Zusammensetzung der Plaque und damit auf die Genese der Karies ausübt. KIRCH et al. 1947 konnten keine Beziehung zwischen Aminosäurenkonstellation des Speichels und der Kariesaktivität feststellen. Nach MANDEL 1974 wirke die Zusammensetzung des Speichels hauptsächlich auf indirektem Wege über die Plaque auf die Zahnoberfläche ein. Eine Beziehung zwischen Höhe des Speichelflusses und der Kariesaktivität bestehe bestenfalls unter pathologischen Bedingungen (extreme Xerostomie). Die Kariogenizität der Plaque entstehe vielmehr durch die Lokalisation an besonders prädisponierenden Stellen, die hohe Konzentration an Mikroorganismen,

durch die Produktion kalziumbindender Proteine sowie durch die Abschirmfunktion der Plaque gegenüber neutralisierenden Substanzen des Speichels, z.B. Fluor. MANDEL 1974 konnte auch keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Plaque von kariesfreien und -anfälligen Gebissen nachweisen.

MEYER et al. 1982 fanden dagegen, daß die Speichelzusammensetzung mit dem Auftreten der Karies korrelierte. Sie stellten bei kariesanfälligen Gebissen eine Erhöhung des Gesamtproteingehalts, ein Absinken der Speichelfließrate, einen signifikant erhöhten Ig A - Spiegel, einen gesteigerten Lysozymgehalt sowie erniedrigte Kalzium- und Natriumwerte fest. Mittels quantitativer Diskelektrophorese konnte sogar eine bisher unbekannte Proteingruppe gefunden werden, die bei hoher Kariesaktivität vermehrt auftrat. SHAW et al. 1983 untersuchten Plaque und Speichel hinsichtlich des Kalzium- und Phosphatgehalts. Sie fanden höhere Kalzium- und Phosphatspiegel in der anterioren als in der posterioren Gebißregion. Bei kariesfreien Gebissen war der Gehalt an beiden Mineralien erhöht.

5. Zusammensetzung natürlichen Speichels

Der Speichel, das Sekret der Glandula parotis, der Glandula submandibularis, der Glandula sublingualis sowie zahlreicher kleiner Drüsen im Mundhöhlenbereich, besteht nach BUDDECKE 1980 zu ungefähr 99,5 % aus Wasser. Von den verbleibenden 0,5 % Trockensubstanz sind 1/3 anorganische Substanzen (z.B. Chlorid, Phosphat, Rhodanid, Kalium, Natrium) und 2/3 organische Substanzen. Insgesamt werden in 24 Stunden ca. 1,5 l Speichel von den Drüsen sezerniert. Das spezifische Gewicht des menschlichen Speichels beträgt etwa 1,003.

5.1. Anorganische Bestandteile

5.1.1. Kalzium

Die Kalziumkonzentration im Speichel variiert in Abhängigkeit von der Topographie der Drüse, der Art der Stimulation (Ruhe, Stimulationsspeichel), der Tageszeit (36,48) und der Bindung (Komplex-, Proteinbindung, ionisierte, nicht ionisierte Zustandsform, gesättigte, übersättigte Lösung, ultrafiltrierbar, nicht ultrafiltrierbar). Der Anteil des ionisierten Kalzium liegt bei ca. 50 % bei einer Variationsbreite von 30 bis 60 % (36). Als Richtwert für die Konzentration kann 1 mMol/l (4 mg/dl) in stimuliertem und 0,7 mMol/l (2,8 mg/dl) in unstimuliertem Speichel gelten. Geschlecht, Lebensalter, Bestimmungsmethoden entscheiden ferner über die Höhe des gemessenen Kalziumspiegels (1, 10, 11, 27, 33, 35, 36, 46). Alle Autoren erhielten bei unterschiedlichen Meßmethoden und Personengruppen sehr unterschiedliche Meßwerte. Es ist nicht Ziel dieser Untersuchung, auf die Streubreite der Ergebnisse und deren Ursachen näher einzugehen. Tab. 1 (im Text, S.12 ff.) gibt einen Überblick über die Größenordnung der gemessenen Werte der zitierten Untersucher.

5.1.2. Anorganisches Phosphat

Die Konzentration im natürlichen Speichel ist ebenso wie der Kalziumspiegel von der Sekretionsrate, der Tageszeit, der Analyseform und dem pH-Wert abhängig. Normwerte variieren intra- und interindividuell wie bei der Kalziumkonzentration (34, 36). 80 % liegen im ionisierten Zustand vor. Der Rest ist an Proteine komplex gebunden. Als Richtwert für die Konzentration kann 3,5 mMol/l (33,3 mg/dl) angenommen werden (vgl. Tab.1, im Text, S.12 ff.).

5.1.3. Natrium

Die gemessene Natriumkonzentration unterliegt ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie der Kalzium- und Phosphatspiegel (s.o.). Die Durchschnittswerte liegen bei ungefähr 20 mMol/l (46 mg/dl).

5.1.4. Kalium

Für die Kaliumkonzentration gilt das unter 5.1.1. Gesagte. Sie beträgt durchschnittlich 20 mMol/l (78 mg/dl).

5.1.5. Magnesium

Die Magnesiumkonzentration im Speichel ist im Verhältnis zum Serum insgesamt niedriger. Topographische Unterschiede bestehen ebenfalls (36). Die durchschnittliche Konzentration im Speichel beträgt etwa 0,5 mMol/l (1,2 mg/dl).

5.1.6. Fluorid

Die Fluoridkonzentration im Speichel ist geringer als im Serum und beträgt ca.0,001 mg/dl. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich Topographie, Art und Ausmaß der Stimulation und Ingestion mit Maximalwerten bis zu 0,05 mg/dl (53).

5.1.7. Wasserstoffionen

Der pH-Wert des Speichels ist extrem variabel (36). Er schwankt zwischen 5,5 und 7,5. Individuelle tageszeitliche und topographische Unterschiede ergeben sich ähnlich wie bei den anderen anorganischen Bestandteilen (vgl. Tab.1, im Text, S. 12 ff.).

5.1.8. Thiocyanat

Nach PICKERILL 1912 erreicht die Konzentration von Kaliumthiocyanat Werte von 5 - 20 mg/dl. Die Werte schwanken je nach Ernährung, Topographie etc. (s. Tab.1, im Text, S. 12 ff.).

5.1.9. Jodid

Die Konzentration an ionisiertem Jod im Speichel beträgt ca. 0,1 mg/dl (62). Sie ist erhöht bei Frauen und erniedrigt bei Nichtrauchern. Tab.1 (im Text, S.12 ff.) gibt die Größenordnung der gemessenen Konzentrationen wieder. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind die Meßwerte der Autoren den SI-Einheiten angeglichen (mg/dl).

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Natrium	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	4,3 - 14,8	9,9 - 34,0	Lebensalter Geschlecht Ernährung Bezahnung
	JENKINS 1966	mg/dl	15 - 60	15 - 60	Speichelfließrate
	MANDEL 1974	mval/l	21 - 23	48,3 - 52,9	Speichelfließrate Lebensalter Art der Drüse Kariesaktivität
	MEYER 1982	mval/l	16,4 - 22,8	37,7 - 52,4	
	RAUCH 1959	mval/l	14,4	33,1	Art der Drüse Lebensalter
Kalium	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	18,1 - 27,4	70,6 - 106,9	s.o.
	HUIZENGA 1982	mmol/l	18	70,2	
	JENKINS 1966	mg/dl	53 - 125	53 - 125	
	MANDEL 1974	mval/l	17-20 (36,7)	66,3-78 (143,1)	
	MEYER 1982	mval/l	16,5	64,4	
	RAUCH 1959	mval/l	20,7	81	

Tab. 1 Gemessene Konzentrationen anorganischer Bestandteile im natürlicher Speichel (Normwerte)

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Kalzium	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	1,0 - 2,5	4,0 - 10,0	s.o.
	DREISBACH 1960	mM/l	0,4 - 2,3	1,6 - 9,2	Bestimmungsmethode Zustandsform (ionisiert/komplexiert)
	JENKINS 1966	mg/dl	2,2 - 11,3	2,2 - 11,3	
	LAGERLOEF/ LINDQVIST 1982	mmol/l	0,6 - 1,2	2,4 - 4,8	Fließrate Art der Drüse Zustandsform Analysemethode Tagesrhythmus Stimulationsart Stimulationsdauer
	LAGERLOEF/ EKSTRAND 1982	mmol/l	0,7 - 1,17	2,8 - 4,7	
	MANDEL 1974	mval/l	2,0 - 3,6	4,0 - 7,2	s.o.
	MEYER 1982	mval/l	1,6	3,2	
	SHAW et al. 1983	µg/ml	22,1 - 27,3	2,2 - 2,7	
	RAUCH 1959	mg %	2,4 - 11,3	2,4 - 11,3	Proteingehalt
Magnesium	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	0,3 - 0,65	0,73 - 1,6	s.o.
	JENKINS 1966	mg/dl	0,7 - 1,3	0,7 - 1,3	

Tab. 1 (Forts.)

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Magnesium (Forts.)	MANDEL 1974	mval/l	0,2 - 0,3	0,24 - 0,73	
	RAUCH 1959	mg/dl	13	13	
Chlorid	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	26,5 - 68,3	94 - 242	s.ð.
	JENKINS 1966	mg/dl	50	50	
	MANDEL 1974	mval/l	20-23 (24,8)	71-81,6 (88)	s.o.
	PICKERILL 1912	g/ml	0,001-0,0041	100 - 410	
	RAUCH 1959	mval/l	14,6 - 17,6	51,8 - 62,5	
Phosphat	BEN-ARYEH 1984	mmol/l	2,3 - 6,5	21,8 - 61,8	s.o.
	IZUTSU 1981	mmol/l	1,2 - 5,5	11,4 - 52,3	Stimulationsart
	JENKINS 1966	mg/dl	6,1 - 71	6,1 - 71	
	LAGERLOEF 1982	mmol/l	3,5	33,3	
	MANDEL 1974	mval/l	4,5-6,0 (15,3)	42,7-57 (145,4)	s.o.
	PICKERILL 1912	g/ml	0,00047-0,00068	47 - 68	Zahnreinigung Ernährung Mundmilieu
	SHAW et al. 1983	µg/ml	90,4-117,7	9 - 11,8	
	RAUCH 1959	mg/dl	5 - 20,1	5 - 20,1	

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
pH	BEN-ARYEH 1984		6,0 - 6,4		s.o.
	LAGERLOEF/ EKSTRAND 1982		6,6 - 7,3		s.o.
	MANDEL 1974		6,8 - 7,2		s.o.
Rhodankali	JENKINS 1966	mg/dl	3 - 27	3 - 27	
	PICKERILL 1912	g %	0,005 - 0,02	5 - 20	s.o.
	TENOVUO/ MÄKINEN 1976	mg/l	61 - 210	6,1 - 21	Lebensalter Rauchgewohnheiten
	RAUCH 1959	mg %	10	10	
Jodid	JENKINS 1966	ppm	0,024 - 0,35	0,002 - 0,03	
	TENOVUO/ MÄKINEN 1976	mg/l	1,1 - 1,8	0,1 - 0,18	
	RAUCH 1959	µg/dl	8 - 10	0,008 - 0,01	
Bromid	JENKINS 1966	ppm	0,1 - 0,7	0,01 - 0,07	
Fluorid	JENKINS 1966	ppm	0,01 - 0,02	0,001 - 0,002	
	MANDEL 1974	ppm	0,02 - 0,32	0,002 - 0,032	Plaque
	RAUCH 1959	mg/dl	0,01 - 0,05	0,01 - 0,05	

Tab. 1 (Forts.)

5.2. Organische Bestandteile

Die Hauptmenge der organischen Bestandteile sind die sog. Speichelmucine. Es handelt sich um Glykoproteine, also Proteine, die Kohlenhydrate (N-Acetyl-Aminozucker, Neutralzucker, Neuraminsäure, Fucose) enthalten. Die neuraminsäurehaltigen Glykoproteine zeichnen für die Viskosität des Speichels verantwortlich (4). Die Proteine im menschlichen Speichel unterscheiden sich gegenüber den Serumproteinen durch ihre höhere Kalziumbindungskapazität. KIRCH et al. 1947 fanden im Speichel 16 Aminosäuren (mittlere Konzentrationen in mg/dl: Tryptophan 0,12 - 0,9, Arginin 3,3 - 10,0, Valin 0,7 - 2,2, Glutaminsäure 3,0-12,6, Phenylalanin 0,6-2,5, Threonin 0,4-5,6, Lysin 0,25-1,5, Glycin 1,9-15,5, Tyrosin 0,2-1,0, Prolin 0,35-1,5, Leucin 0,025-0,3, Serin 1,0-1,8, Isoleucin 0,2-0,9, Cystin 0,16-0,4, Histidin 0,35-2,0, Methionin weniger als 0,05). Mit den modernen Methoden der Elektrophorese und der Immunelektrophorese können die Proteinfraktionen quantitativ erfaßt werden (36).

Menschlicher Speichel enthält ca 0,03-0,04 g α-Amylase pro dl. Weitere im Speichel nachgewiesene Enzyme sind Aldolase, Hexokinase, Transaminasen, Phosphatase, Cholinesterase, Lipasen, Proteasen (4).

Die Gesamtstickstoffkonzentration im natürlichen Speichel beträgt weniger als 1 mg/dl. Sie fällt mit steigender Sekretionsrate. Topographische Unterschiede liegen vor. Tab. 2 (im Text, S.17 ff.) gibt einen Überblick über die Größenordnung der Meßwerte organischer Komponenten im Speichel.

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Gesamtprotein	BEN-ARYEH 1984	mg/dl	108 - 360	108 - 360	s.o.
	JENKINS 1966	mg/dl	180 - 420	180 - 420	
	KALIPATNAPU 1983	mg/dl	80-300 (620)	80-300 (620)	
	LAGERLOEF/ EKSTRAND 1982	g/l	1,3 - 1,4	130 - 140	
	MANDEL 1974	mg %	150 - 250	150-250	
	MEYER 1982	mg/dl	191,7-232,9	191,7-232,9	
Albumin	KALIPATNAPU 1983	mg/dl	4 - 17	4 - 17	
Aminosäuren	JENKINS 1966	mg/dl	4	4	
	KIRCH et al. 1947	mg %	0,05-15,5/ Aminosäure	0,05-15,5	Tageszeit Kariesaktivität
	MANDEL 1974	mg %	1,5	1,5	
Immun-globulin A	BEN-ARYEH 1984	mg/dl	0,7 - 3,2	0,7 - 3,2	s.o.
	KALIPATNAPU 1983	mg/dl	7 - 11,3	7 - 11,3	
	MEYER 1982	IU/ml	1,35 - 1,97	-	

Tab. 2 Gemessene Konzentrationen organischer Bestandteile im natürlichen Speichel (Normwerte)

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Immun-globulin B	KALIPATNAPU 1983	mg/dl	0,2 - 2,6	0,2 - 2,6	
Amylase	BEN-ARYEH 1984	IU/l x 10^2	227 - 885 (3057)		
	KALIPATNAPU 1983	µg/ml Protein	236 - 827		
	MEYER 1982	SCE/ml	1596 - 2352		
	BUDDECKE 1980	g/l	0,3 - 0,4	30 - 40	
Ammoniak	HUIZENGA 1982	mmol/l	6,1 - 7,8	10,4 - 13,3	Bestimmungsmethode
	JENKINS 1966	mg/dl	1 - 12	1 - 12	
	MANDEL 1974	mg %	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	
Harnstoff	JENKINS 1966	mg/dl	13 - 20	13 - 20	
	MANDEL 1974	mg %	7-15 (19,6)	7 - 15 (19,6)	
Harnsäure	JENKINS 1966	mg/dl	1 - 4 (21)	1 - 4 (21)	
	MANDEL 1974	mg %	2 - 3 (12,1)	2 - 3 (12,1)	

Tab. 2 (Forts.)

Substanz	Autor	Konzentrations-einheit	Konzentration	Konzentration in mg/dl	Einflußfaktoren
Kreatinin	JENKINS 1966	mg/dl	weniger als 1	weniger als 1	s.o.
Cholesterol	JENKINS 1966	mg/dl	2,5 - 50	2,5 - 50	
	MANDEL 1974	mg %	weniger als 1	weniger als 1	s.o.
Glucose	JENKINS 1966	mg/dl	0,5 - 3	0,5 - 3	
	MANDEL 1974	mg %	weniger als 1	weniger als 1	
Citrat	JENKINS 1966	mg/dl	0,2 - 2	0,2 - 2	
Laktat	JENKINS 1966	mg/dl	1 - 5	1 - 5	
Fettsäuren	MANDEL 1974	mg %	weniger als 1	weniger als 1	
Lipide	MANDEL 1974	mg %	2 - 2,8	2 - 2,8	

Tab. 2 (Forts.)

6. Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen

6.1. Anorganische Bestandteile

Tab. 3a bis 5 c (im Text, S.22 ff.) geben einen Überblick über die Zusammensetzung der künstlichen Speichellösungen, unterschieden nach Anwendungsgebieten.

Es ist auffällig, daß die Zahl der verwendeten Komponenten mit 35 verschiedenen Stoffen sehr hoch ist. Allerdings werden bestimmte Reagentien (z.B. NaCl, KCl) gehäuft verwendet, wenn auch in je nach Autor unterschiedlicher Konzentration. Die Komposition variiert häufig in der Wahl der Phosphatkomponente sowie in der Art der Halogenide. Durch die Verwendung verschiedener Komplexsalze mit unterschiedlichen Kristallgitterstrukturen ($\cdot H_2O$, $\cdot 2\ H_2O$, $\cdot 6\ H_2O$, $\cdot 12\ H_2O$) erhöht sich die Zahl der Bestandteile nur scheinbar beträchtlich. Diese sich durch den Anteil des gebundenen Wassers unterscheidenden Salze sind nach ihrer Lösung gleich zu setzen.

Aus der Gruppe der Alkalimetalle finden Natrium und Kalium die größte Verbreitung, meist als Salze von Halogenen (NaCl, KCl), von Schwefel (K_2SO_4, Na_2S) oder als Phosphate (z.B. $NaHPO_4$).

Aus der Gruppe der Erdalkalimetalle werden Kalzium und Magnesium verwendet, meist als Salze ($CaCl_2$, $MgCl_2$) oder als Phosphate ($Ca_3(PO_4)$, $Mg_3(PO_4)_2$). Anorganische Laugen (NaOH, KOH), Schwefelverbindungen (KSCN, NaSCN) sind häufig, Reinsubstanzen (F_2, S_2) selten. Der pH-Wert wird, wenn überhaupt, durch Titration mit 0,1 - 0,2 N-HCl-Lösung eingestellt (25). Allerdings ist dies nur bei der Verwendung eines flüchtigen Puffersystems von Bedeutung (s.8.3.3.).

6.2. Organische Bestandteile

Tab. 3a bis 5c (im Text, S.22 ff.) vermitteln einen Überblick über die organischen Komponenten der synthetischen Speichellösungen, unterschieden nach Anwendungsbereichen.

Von den zitierten Autoren werden etwa 10 verschiedene Komponenten angegeben. Die für die Fragestellung der Arbeit (s.Einleitung) weniger relevanten Stoffe (z.B. Geschmackskorrigentien), die zudem meist bei den therapeutisch verwendeten Lösungen zum Einsatz kommen, werden der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt. Als Hauptorganika sind Harnstoff (meist in einer Konzentration von 1 g/l) und Proteine wie z.B. Albumin, Mucin zu nennen. Letztere werden meist in einer Konzentration von 4 g/l eingesetzt. Bei den Oraltherapeutika erreichen die Glykoproteine Konzentrationen von bis zu 40 g/l. Außerdem werden zu diesem Indikationsbereich andere synthetische Kohlenhydrate (Carboxymethylcellulose) oder Kunststoffe (Polyethylenoxid) eingesetzt.

Autor	Jahr	Gebiet	Bezeichnung	pH	Temperatur	Gase
1. BRUNE/EVJE	1984	Korrosion von Amalgamen	FUSAYAMA-Modifikation	5 - 6	37 °C	belüftet
2. CARTER et al.	1967	s.o.	Spezialentwicklung	6,7	37 °C	be- und entlüftet
3. DARVELL	1978	s.o.	Spezialentwicklung	6,0 ± 0,1	37 °C	
4. FINKELSTEIN/ GREENER	1978	s.o.	Spezialentwicklung		37 ± 1 °C	
5. GUTHROW et al.	1967	s.o.	MUHLER-SWENSON-Modifikation	7,1 - 7,2	37 ± 0,5 °C	
6. HERÖ et al.	1983	s.o.	FUSAYAMA-Modifikation		37 ± 0,1 °C	belüftet
7. KROPP et al.	1982	s.o.		4,7		
8. MARSHALL et al.	1976	s.o.	Ringer-Lösung			
9. MAYER/DIEHL	1976	s.o.	Speichelersatz	6,4	34 °C	
10. SARKAR/GREENER	1972	s.o.	Ringer-Lösung			
11. TAKAHASHI et al.	1982	s.o.	SUZUKI-Modifikation	6,8	37 ± 1 °C	

Tab. 3 a Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen zur Korrosionsuntersuchung von Amalgamen

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
NaCl	0,4	0,7	0,5	0,95	0,4	0,4	2,5	6,8	6,8	6,8	
$NaHCO_3$		1,5	0,2								0,85
KCl	0,4	1,2		0,04	0,5	0,4		0,3	0,3	0,3	0,35
K_2SO_4											
$CaCO_3$					0,6						
$CaCl_2$				0,04				0,32	0,32	0,32	0,238
$CaCl_2 \cdot H_2O$											
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,795					0,795					
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$											
$MgCl_2$											
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$											0,085
$NaHPO_4$					0,6						
NaH_2PO_4			0,186								
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$											
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0,78					0,78					
Na_3PO_4											
$Na_3PO_4 \cdot 2H_2O$											
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$											0,37
Na_2HPO_4											
K_2HPO_4		0,2									0,78
$Ca_3(PO_4)_2$		0,3									
$Mg_3(PO_4)_2$											
$Mg_2P_2O_7$					0,0016						
KJ											0,001
KBr											0,008

Tab. 3 b

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
S^{--}					0,0016						
Na_2S											
$Na_2S \cdot 9H_2O$	0,005					0,005					
NaSCN			0,06								
KSCN		0,33					0,25				0,217
NaOH			0,0013								
KOH											0,25
H_2O_2											
F_2											
NH_4Cl			0,073								0,3
$CO(NH_2)_2$ (Harnstoff)	1,0	0,13	0,06		1,0	1,0			0,2		
Harnsäure			0,005								
Glykoproteine (Mucine)		(2,8)		0,27	4,0				2,7		
Albumin				0,3							
$C_6H_5NCl_3O_7 \cdot 2H_2O$ Trisodiumcitrat (Tri-Natriumcitrat-2-hydrat)			0,0073								
Xylit											
Sorbit											
Carboxymethylcellulose											
Milchsäure			0,023								
Nipagin und Nipasol									je 5		

Autor	Jahr	Gebiet	Bezeichnung	pH	Temperatur	Gase
1. BRUNE/HULTQVIST	1984	Korrosion von Co-Cr-Legierungen	FUSAYAMA-Modifikation	5 - 6		belüftet
2. FUSAYAMA et al.	1963	Korrosion Kontaktflächen Gold/Amalgam				
3. GREENWOOD SCHOONOVER et al.	1937 1941	wie 2.				
4. GEIS-GERSTORFER/ WEBER	1985	Korrosion von Ni-Cr-, Co-Cr-, Cu-Al-Legierungen	FUSAYAMA-Modifikation	5,0 - 5,2	37 °C	belüftet
5. HOLLAND	1980	wie 2.	FUSAYAMA-Modifikation		37 ± 0,1 °C	entlüftet
6. MEYER	1977	Korrosion von Ni-Cr-Leg.	FUSAYAMA-Modifikation	4,65 - 5,0	37 °C	belüftet
7. MEYER/NALLY	1975	Korrosion v. Au(III)-, Ni-Cr-, Co-Cr-Leg.	FUSAYAMA-Modifikation	4,65 - 5,0	37 °C	be- und entlüftet
8. NIEMI/HOLLAND	1984	Korrosion von Ag-Pd-Cu-Au-Leg.	HOLLAND-Modifikation	4,9 - 5,2	37 °C	entlüftet
9. KITAOKA/KITO	1983	Korrosion von Ni-Cr-Legierungen	SUZUKI-Modifikation	6,8	37 ± 1 °C	
10. TANI/ZUCCHI	1967	Korrosion von Ni-Cr-, Co-Cr-, Cu-Zn-Leg.		6,7		

Tab. 4 a Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen zur Korrosionsuntersuchung von Dentallegierungen

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
NaCl	0,4	0,4		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4		
$NaHCO_3$									0,85	1,253
KCl	0,4	0,4	2,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,35	1,471
K_2SO_4			0,9							
$CaCO_3$										
$CaCl_2$		0,6							0,238	
$CaCl_2 \cdot H_2O$				0,795		0,795	0,795			
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,8				0,795			0,795		
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$										
$MgCl_2$										
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$									0,085	
$NaHPO_4$										
NaH_2PO_4										
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$				0,69		0,69	0,69			0,1878
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0,78				0,78			0,78		
Na_3PO_4			0,8							
$Na_3PO_4 \cdot 2H_2O$										
$Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$									0,37	
Na_2HPO_4		0,6								
K_2HPO_4			1,4						0,78	
$Ca_3(PO_4)_2$			0,6							
$Mg_3(PO_4)_2$										
$Mg_2P_2O_7$		0,0016								
KJ									0,001	
KBr									0,008	

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
S^{--}									$5 \cdot 10^{-7}$	
Na_2S		0,0016		0,005						
$Na_2S \cdot 9H_2O$	0,005				0,005	0,005	0,005	0,005		
NaSCN										
KSCN				0-0,3					0,217	0,517
NaOH										
KOH									0,25	
H_2O_2										
F_2										
NH_4Cl									0,3	
$CO(NH_2)_2$ (Harnstoff)	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Harnsäure										
Glykoproteine (Mucine)	4,0	4,0								
Albumin			5,0							
$C_6H_5NCl_3O_7 \cdot 2H_2O$ Trisodiumcitrat (Tri-Natriumcitrat-2-hydrat)										
Xylit										
Sorbit										
Carboxymethylcellulose										
Milchsäure										
Nipagin und Nipasol										

Tab. 4 c Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen zur Korrosionsuntersuchung von Dentallegierungen (in g/l)

Autor	Jahr	Gebiet	Bezeichnung	pH	Temperatur	Gase
1. DIEHM	1962					
2. GELHARD et al.	1983	therapeutisch (Xerostomie)		7,0		
3. KILANI et al.	1984	Benetzbarkeit dentaler Legierungen		6,8		
4. MOSER et al.	1976	Adhäsionsuntersuchung von Zementen	TANI-ZUCCHI-Modifikation	6,7		
5. MUHLER/SWENSON	1947	Analogon natürlichen Speichels		6,9 - 7,1		
6. SUZUKI	1973	Kariogenese	Spezialentwicklung	6,8	$37 \pm 1\ ^{o}C$	
7. WIESENFELD et al.	1983	therapeutisch (Xerostomie)				

Tab. 5 a Zusammensetzung künstlicher Speichellösungen zu sonstigen Anwendungsgebieten

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
NaCl	9,0	0,85	0,843		0,4		0,865
$NaHCO_3$	0,2			1,253		0,85	
KCl	0,425	1,2	1,2	1,471	0,4	0,35	0,642
K_2SO_4							
$CaCO_3$					0,6		
$CaCl_2$	0,239					0,238	
$CaCl_2 \cdot H_2O$							
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$							0,166
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$		0,2					
$MgCl_2$			0,051				
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$		0,05				0,085	0,059
$NaHPO_4$					0,6		
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$				0,1878			
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$							
Na_3PO_4							
$Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$						0,37	
$Na_3HPO_4 \cdot 12\ H_2O$							
Na_2HPO_4							
KH_2PO_4							0,326
K_2HPO_4		0,35				0,78	0,804
$Ca_3(PO_4)_2$							
$Mg_3(PO_4)_2$					0,0018		
$Mg_2P_2O_7$							
KJ						0,001	
KBr						0,008	

Tab. 5 b

Stoff	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
S^{--}					0,00152		
Na_2S							
$Na_2S \cdot 9H_2O$							
NaSCN							
KSCN		0,1		0,517		0,217	
NaOH							
KOH						0,25	
H_2O_2		0,001					
F_2							
NH_4Cl						0,3	
$CO(NH_2)_2$ (Harnstoff)	(0,2)				1,0		
Harnsäure							
Glykoproteine (Mucine)	(2,7)	37,5			4,0		
Albumin	(2,0)						
$C_6H_5NCl_3O_2 \cdot 2H_2O$ Trisodiumcitrat (Tri-Natriumcitrat-2-hydrat)							
Xylit			20				
Sorbit		30					29,95
Carboxymethylcellulose			10				10
Milchsäure							
Nipagin und Nipasol							

7. Anwendungsgebiete künstlicher Speichel

7.1. Experimentelle Anwendung

In den folgenden Ausführungen wird, gemäß der Eingrenzung des Themas, die experimentelle Verwendung künstlicher Speichel zum Zwecke der Erforschung von Ätiologie und Pathogenese der Karies nicht weiter erörtert.

7.1.1. Korrosionsuntersuchungen an Amalgamlegierungen

Die überwiegende Zahl der Autoren verwenden künstliche Speichellösungen zu Korrosionsuntersuchungen an Amalgam (2, 5, 6, 7, 8, 13, 19, 20, 32, 38, 39, 54, 59, 60, 63). Gemessen wird entweder die Freisetzung von Komponenten des Amalgams in den künstlichen Speichel in Gewichtseinheiten, und/oder es werden Stromdichte-Spannungskurven (angloamerikanisch: Polarisationsprofile) der verwendeten Legierungen erstellt und/oder durch röntgenologische bzw. rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen ergänzt.

HERÖ et al. 1983 maßen die Kupfer-, Quecksilber- und Zinkfreisetzung in Gewichtseinheiten/Volumeneinheit bei mechanischer Belastung (statisch und zyklisch oder diskontinuierlich). Die Autoren testeten drei Legierungen: Standalloy F, Revalloy und Dispersalloy. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit mittels Rasterelektronenmikroskopie. Als Testmedium wurde ein nach FUSAYAMA modifizierter Speichel ohne Proteinzusatz über die Testdauer von 1 und 8 Stunden verwendet.

BRUNE und EVJE 1984 untersuchten die initiale Freisetzung von Kupfer, Silber, Quecksilber und Zink 3 bis 5 Minuten und 4 Tage nach der Trituration. Zur Testung gelangten die Legierungen Revalloy, Standalloy und Dispersalloy. Als Tauchbad diente eine FUSAYAMA-Modifikation. Die Untersuchungen wurden mittels Radioimmunoassay (RIA) durchgeführt.

MAYER und DIEHL 1976 maßen die Freisetzung von Quecksilber in den Speichel in µg während der ersten 10 Tage nach der Trituration. Getestet wurden Silber- und Kupferamalgamlegierungen in Humanspeichel sowie in Speichelersatzlösung. Die Untersuchungen wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt.

SWARTZ et al. 1958 untersuchten Korrosionsvorgänge an zinkhaltigen, nicht zinkhaltigen Amalgamlegierungen, an einer experimentellen Galliumlegierung und zwei Goldlegierungen niedrigen und hohen Goldanteils unter in-vivo- und in-vitro-Bedingungen. Als Medium dienten verschiedene Suspensionen von NaCl, Na_2S, H_2O_2 und Aqua dest.. Die Testdauer betrug 66 Tage. Die Sulfidlösung erwies sich als aggressiver als eine chlorreiche Lösung. Sogar bei niedrigkarätigen Goldlegierungen (49 % Goldanteil) konnte ein Anlaufen beobachtet werden. Die Galliumlegierung wurde dagegen durch die Schwefelionen nicht in gleichem Maße angegriffen wie durch NaCl, H_2O_2, Aqua dest.. Außerdem wurde synthetischer Speichel getestet, über dessen nähere Zusammensetzung allerdings keine Angaben gemacht werden. Verfärbungsprozesse in synthetischer Speichellösung fielen langsamer und geringer aus als in Aqua dest.. Angaben in Gewichtsprozent o.ä. wurden nicht gemacht. Die Unterscheidung erfolgte nur zwischen niedrig-, mittel- und hochkorrosiv. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch fotografisch-makroskopische Betrachtungen.

TAKAHASHI et al. 1982 untersuchten Oberflächenveränderungen an Amalgamlegierungen (Non Zinc Luna Alloy, Hi Atomic M und Dialloy) mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen. Gemessen wurden Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit in µm. Die Speichellösung war eine Modifikation des SUZUKI-Rezepts, wie sie auch KITAOKA et al. 1983 verwendeten (s.Tab. 3 a-c, im Text, S.22 ff.)

TVEIT und GJERDET 1981 testeten die Fluoridfreisetzung aus fluorhaltigem Amalgam (Fluoralloy), Glasionomerzement (ASPA) und Silikatzement (Bio-trey) in künstlicher Speichellösung (in µg/mm²). Zur Anwendung gelangte ein synthetischer Speichel nach der Empfehlung von MEYER und NALLY 1974 (FUSAYAMA-Modifikation).

MARSHALL et al. 1976 untersuchten verschiedene Amalgamlegierungen (New True Dentalloy, Kupferamalgam und Dispersalloy) mittels Rasterelektronenmikroskopie und polarisationsprofilometrischer Methoden. Als Testmedium diente einfache Ringerlösung.

Im gleichen Medium stellten SARKAR und GREENER 1972 Stromdichte-Spannungskurven von Optalloy und Dispersalloy auf. GUTHROW et al. 1977 untersuchten die Korrosion von Amalgam und seinen Bestandteilen anhand von Polarisationsprofilen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Als Medium diente Ringerlösung sowie eine künstliche Speichellösung in Anlehnung an MUHLER und SWENSON 1947.

DARVELL 1973 untersuchte eine eigens hergestellte Amalgamlegierung in 1-molaren Lösungen folgender Reagentien: Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Orthophosphat, Sulfid, Carbonat, Acetat, Laktat, Tartrat, Sucrose bei verschiedenen pH-Werten. In Abhängigkeit von den Tauchbädern ergaben sich drei verschiedene Korrosionstypen des Amalgams. Hieraus folgerte DARVELL, daß der Speichel bei der Korrosion von Legierungen in der Mundhöhle eine wahrscheinlich wichtigere Rolle spiele als bisher angenommen. In einer weiteren Untersuchung aus dem Jahre 1978 veröffentlichte er das Rezept einer künstlichen Speichellösung, die speziell zur Korrosionsuntersuchung von Amalgamen geeignet sei (s.Tab.3 a-c, im Text, S.22 ff.). Er untersuchte den Einfluß verschiedener Salze und Säuren auf das Korrosionsverhalten von Amalgamfüllungen. Folgende Salze wurden als Tauchbäder verwendet: Phosphat, Chlorid, Thiocyanat, Bikarbonat, Citrat, Fluorid, Bromid, Jodid, Harnsäure, Harnstoff, Laktat, Ammonium, Sulfat. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen stellte DARVELL Veränderungen der Oberflächenstruktur fest und zeichnete potentiodynamische anodische Polarisationskurven auf.

FINKELSTEIN und GREENER 1977 stellten Stromdichte-Spannungskurven (Polarisationsprofile) an drei Amalgamtypen zwei Tage nach der Trituration auf (Aristaloy, Dispersalloy und eine Legierung mit beigemischtem Kupfer). Allerdings verwendeten die Autoren natürlichen Speichel, da zwischen natürlichem, künstlichem Speichel und

Ringerlösung ein anderes Reaktionsverhalten bestehe. Besonders groß falle der Unterschied zwischen natürlichem Speichel und Ringerlösung aus. Als Erklärung gaben die Autoren die geringere Chloridkonzentration im natürlichen Speichel an sowie die Ausbildung einer organischen Deckschicht auf den Amalgamelektroden, die die kathodische Depolarisationsreaktion behinderten. Die hohe Chloridkonzentration in Ringerlösung reagiere demgegenüber mit der γ_2-Phase der Amalgamlegierung. Als Folgerung leiteten die Autoren ab, Ringerlösung nicht mehr als künstliche Speichellösung zu akzeptieren. Die Autoren beschrieben in einer anderen Arbeit aus dem Jahre 1978 die Rolle des Mucins und des Albumins bei profilometrischen Untersuchungen. Zur Testung gelangten künstliche Speichellösungen, die Albumin- und Mucinzusätze enthielten, sowie Ringerlösung. Folgende Legierungen wurden geprüft: Aristaloy sowie eigens triturierte Ag-Sn-Amalgamproben. Die Autoren fanden heraus, daß die organischen Bestandteile die elektrochemischen Reaktionen erheblich verzögerten und demzufolge zu Potentialveränderungen führten. Sie stellten die Forderung auf, daß organische Bestandteile in künstlichen Speichellösungen ebenso wie die wichtigsten anorganischen Komponenten bei Korrosionstests vorhanden sein müssen und entwickelten einen eigenen Rezeptvorschlag (s. Tab. 3 a-c, im Text, S. 22 ff.).

In einer grundlegenden Arbeit beschrieben CARTER et al. 1967 die Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens von Amalgamlegierungen vom Versuchsaufbau. Folgende Parameter beeinflussen die Meßwerte: Tsetdauer, Zusatz von Mucin, Bakterien, Rühren, gelöste Gase, Poliertechniken, Phosphat-, Bikarbonatgehalt sowie Zusätze von Na_2S, Zitronensäure und NaCOOH.

MAREK und HOCHMAN 1972 untersuchten das Korrosionsverhalten verschiedener Amalgamelektroden in synthetischen Speichellösungen diverser Zusammensetzung. Allerdings wurde das Korrosionsverhalten der Elektroden im natürlichen Speichel nicht näher überprüft.

7.1.2. Korrosionsuntersuchungen an Kontaktflächen Gold/Amalgam

FUSAYAMA et al. 1963, HOLLAND 1980, SCHOONOVER und SOUDER 1941 untersuchten das Korrosionsverhalten an den Kontaktflächen zwischen Gold- und Amalgamlegierungen.

SCHOONOVER und SOUDER 1941 verwendeten als Testflüssigkeit eine 1 %-ige NaCl-Lösung sowie künstlichen Speichel nach dem Rezept von GREENWOOD 1937. Es wurden Amalgame verschiedener Silber-, Zinn-, Kupfer- und Zinkzusammensetzung mit variierender Suspensionsdauer in der künstlichen Lösung getestet. Die Freisetzung der Korrosionsprodukte wurde gewichtsmäßig gemessen sowie eine makroskopische Betrachtung der Testobjekte angestellt. Ferner wurden die Potentiale im Kontaktbereich in Millivolt gemessen. Die Auswirkungen auf die Korrosion in einem Bad künstlichen Speichels wurden als "heftig" beschrieben. Genauere Angaben fehlen.

FUSAYAMA et al. 1963 untersuchten in einer grundlegenden Arbeit die Korrosion an den Kontaktpunkten hochgoldhaltiger Legierungen mit Amalgamfüllungen bei Aufbewahrung in Luft oder künstlichem Speichel über den Zeitraum von einem Tag bis zu 6 Monaten. Zur Anwendung gelangte eine leichte Modifikation des Rezepts nach SWARTZ et al. 1958 (s.Tab.4, im Text, S.25 ff.). Gemessen wurden die Korrosionstiefen, ultrastrukturelle Veränderungen sowie auftretende Ströme in Mikroampere.

HOLLAND 1980 untersuchte galvanische Ströme zwischen den Goldlegierungen Microbond-Hi-Life und Delta und den Amalgamlegierungen Revalloy und Dispersalloy. Zur Anwendung gelangte eine Speichelmodifikation nach FUSAYAMA in belüftetem Zustand bei 37 ^{o}C. Eine Aussage über den Einfluß des künstlichen Speichels auf das Korrosionsverhalten wurde nicht gemacht.

7.1.3. Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen

BRUNE 1984, KITAOKA et al. 1983, MEYER und NALLY 1974, MEYER et al. 1977 verwendeten künstliche Speichellösungen zu Korrosionsuntersuchungen edelmetallfreier dentaler Legierungen, wie sie als Werkstoffe für herausnehmbaren und festsitzenden Zahnersatz Anwendung finden.

BRUNE et al. 1984 untersuchten die passivierte und nicht passivierte Form einer Kobalt-Chrom-Legierung. Nach Exposition der radioaktiv markierten Legierungen in künstlichem Speichel wurde die Freisetzung von Kobalt und Chrom (passiviert und nicht passiviert) mittels Radioimmunoassay (RIA) gemessen. Zur Anwendung gelangte ein nach FUSAYAMA modifizierter synthetischer Speichel.

KITAOKA et al. 1983 untersuchten das Löslichkeitsverhalten von Nickel und Chrom in 1 %-iger Milchsäure, 0,1 %-iger Na_2S-Lösung und einem künstlichen Speichel nach 90-tägiger Exposition. Zur Anwendung gelangte Hay und Hartles SUZUKI's Lösung. Getestet wurden die Legierungen Nitrostar, Uni Seven, Supersoft mittels Atomabsorptionsanalyse sowie makroskopischer Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit. Die größte Löslichkeit von Nickel und Chrom konnte in der 1 %-igen Milchsäurelösung, die niedrigste in der 0,1 %-igen Na_2S-Lösung gefunden werden. Je nach verwendeter Legierung ergaben sich signifikante Unterschiede.

MEYER et al. 1977 untersuchten die elektrochemischen Eigenschaften von $V_{35}N_{64}$-Legierungen mit Chrom-, Mangan- und Molybdän-Zusätzen verschiedener Konzentrationen im belüfteten und nicht belüfteten synthetischen Speichel (FUSAYAMA-Modifikation).

MEYER und NALLY 1974 untersuchten den Einfluß künstlicher Speichellösungen auf das Korrosionsverhalten bei Typ III-Goldlegierungen, Ni-Cr- und Co-Cr-Legierungen mittels Stromdichte-Spannungskurven. Zur Anwendung gelangten 10 verschiedene künstliche Speichel. Eine Einteilung in zwei Hauptgruppen wurde versucht. Eine Gruppe bestand aus Bikarbonat und Rhodanid, aber enthielt keine

Proteine. Die andere Gruppe enthielt $NaHCO_3$ und KSCN mit Albumin oder Mucin. Zum Vergleich wurden Ringerlösung und natürlicher Speichel mitgetestet. MEYER und NALLY stellten fest, daß die von FUSAYAMA angegebene Modifikation sowohl im belüfteten als auch im unbelüfteten Zustand am besten mit dem natürlichen Vorbild korrelierte. Dagegen verkürzten Ringerlösung, $NaHCO_3$ und KSCN den Passivierungsbereich der verwendeten Legierungen. Chloride und Thiocyanat hatten den gleichen Effekt auf die Goldlegierung, während Phosphate den Passivierungsbereich sämtlicher getesteter Legierungen erhöhten.

GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985 beschrieben den Einfluß von KSCN auf das Korrosionsverhalten von Ni-Cr-, Co-Cr- und Cu-Al-Legierungen mittels elektrochemischer Korrosionsmessungen. Als Grundlösung wurde FUSAYAMA-modifizierter Speichel eingesetzt.

7.1.4. Rheologische Untersuchungen

KILANI et al. 1984 und MURAKAMI et al. 1983 verwendeten künstliche Speichellösungen zu Viskositäts- und Benetzbarkeitsmessungen von dentalen Legierungen.

MURAKAMI et al. 1983 verwendeten eine synthetische Lösung nach dem Rezept von GREENWOOD et al. 1937 . Zum Vergleich diente natürlich gewonnener Speichel der Glandula parotis, eine Mischlösung natürlichen Speichels, JS 10 und Äthylalkohol. Die Autoren fanden, daß die Viskosität des Parotisspeichels 1 mPa*s betrug, die des gemischten Speichels 1,5 bis 2mal höhere Werte annahm, während die synthetische Speichelllösung eine Viskositätsrate von 0,86 mPa*s aufwies. Im Gegensatz zu dem Viskositätsverhalten biologischer Speichel zeigte der nach GREENWOOD synthetisierte Speichel ein lineares Abscherverhalten bei den rheologischen Untersuchungen.

KILANI et al. 1984 untersuchten die Benetzbarkeit verschiedener dentaler Legierungen (Ticonium, Futron, Vitallium, Flash, Estron, Aluminium) unter Vergleich von synthetischer Speichellösung mit destilliertem Wasser. Die Komposition der verwendeten künstlichen Speichellösung ist Tab. 5 (im Text, S.28 ff.) zu entnehmen. Gemessen wurde der Kontaktwinkel an der rechten und linken Begrenzung des das Werkstück benetzenden Tropfens (Advancing und Receding Angle). Die Benetzbarkeit auf molekularer Basis wird beeinflußt durch die Viskosität des Adhäsivs, die Strukturunregelmäßigkeiten der Oberfläche des Adhärens sowie durch den Kontaktwinkel zwischen Adhäsiv und Oberfläche. Die Autoren fanden signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten.

7.1.5. Adhäsionsuntersuchungen

MOSER et al. 1976 untersuchten die Adhäsion von fünf orthodontischen Zementen an geätztem natürlichen Zahnschmelz mit und ohne silanisierten Primer als Kontaktvermittler. Dazu bewahrten die Autoren die Proben 1, 7 und 30 Tage lang in künstlicher Speichellösung bei 37 ^{o}C auf. Das Rezept des Elektrolyts war mit dem von TANI und ZUCCHI 1967 angegebenen identisch. Die große Streubreite der gemessenen Werte wurde nicht mit der Zusammensetzung des künstlichen Speichels erklärt, sondern mit Substanzunterschieden im Zahnschmelz.

7.2. Therapeutische Anwendung

Künstlicher Speichel findet einen wichtigen Anwendungsbereich in der Therapie der Mundtrockenheit (Xerostomie) bzw. der passageren Hyposialie (s.Tab. 7 und 8, im Anhang, S.59). Anders als zu experimentellen Fragestellungen muß sich die Zusammensetzung künstlicher Speichel an biologischen Parametern orientieren. Tab. 9 (im Anhang, S.60) gibt eine Zusammenstellung der grundsätzlichen Anforderungen für diesen Anwendungsbereich.

In der Literatur wurden sehr viele Vorschläge zur Herstellung therapeutischer Speichellösungen gemacht. EDMONDS und SHANNON 1980, GELHARD et al. 1983, KONZELMAN und TEREZHALMY 1983, VISSINK et al. 1984 haben die Vielzahl der z.T. historischen Kompositionen aufgelistet. In neuester Zeit werden verstärkt Lösungen mit organischen Makromolekülen empfohlen. Dazu gehören vor allem Carboxymethylcellulose (CMC) und Mucine (BSM = Bovine Submandibular Mucin und PGM = Pig Gastric Mucin). Sie scheinen ein hohes Maß an klinischer Effizienz zu besitzen. Dies berichten folgende Autoren: EDMONDS und SHANNON 1980, GELHARD et al. 1983, KONZELMAN und TEREZHALMY 1983, VISSINK et al. 1983, VISSINK et al. 1984, WIESENFELD et al. 1983.

8. Diskussion

In den folgenden Ausführungen sollen, gemäß der Zielsetzung dieser Arbeit (s. 2.), die Einflüsse der Testmedien auf das Korrosionsverhalten dentaler Legierungen besonders berücksichtigt werden.

8.1. Unterschiede im Korrosionsverhalten künstlicher Speichel in Abhängigkeit von den verwendeten Standardlösungen

Da die experimentelle Zielsetzung der einzelnen Autoren ebenso wie deren Methodik sehr große Unterschiede aufweist, ist ein Vergleich der Ergebnisse nur schwer möglich. Dies macht die Notwendigkeit deutlich, zu Korrosionstests unter in-vitro-Bedingungen einen geeigneten künstlichen Speichel herzustellen.

Der Versuch **MUHLER und SWENSONS** 1947, einen synthetischen Speichel herzustellen, der in der Zusammensetzung dem natürlichen Vorbild gleichkommt, beweist, daß schon früh die Wichtigkeit erkannt wurde, geeignete Teststandards zu erstellen. Der von ihnen synthetisierte Speichel hat heute immer noch Gültigkeit und wird z.T. noch verwendet. Als Standardlösungen werden weiterhin angegeben: Aqua (bi-)dest., Ringerlösung, FUSAYAMA-Speichel und seine Modifikationen sowie von einigen Autoren neu entwickelte Speziallösungen: DARVELL 1978, SUZUKI 1973, TANI und ZUCCHI 1967.

MAYER und DIEHL 1976 stellten Vergleiche im Korrosionsverhalten von **Aqua bidestillata**, natürlichem und künstlichem Speichel an. Sie konnten keine Unterschiede im Löslichkeitsverhalten von Quecksilber aus Amalgamfüllungen in diesen drei Medien feststellen und empfahlen deshalb, generell Aqua bidest. als künstliche Speichellösung zu verwenden. Diese Auffassung kann nach Vergleich

mit den meisten Autoren nicht geteilt werden. Sogar die Benetzbarkeit von Prothesenbasismaterialien unterscheidet sich wesentlich bei Verwendung künstlichen Speichels im Vergleich zu destilliertem Wasser (28).

SARKAR und GREENER 1972 und MARSHALL et al. 1976 setzten zur Testung von Amalgamlegierungen mittels Polarisationsprofilen **Ringer-Lösung** als Elektrolytmedium ein. Ein Vergleich mit anderen Speichellösungen fand jedoch nicht statt. MARSHALL et al.1976 behaupteten sogar, daß Ringerlösung zur Korrosionsforschung allgemein gebräuchlich sei ("a commonly used technique for corrosion investigations of many materials used for dental applications"). Letztere Aussage kann nach den vorliegenden Unterlagen nicht bestätigt werden.

GUTHROW et al. 1967 verglichen Ringerlösung mit einer Modifikation des Rezepts von MUHLER und SWENSON bei Amalgamkorrosionsuntersuchungen. Die verschiedenen Phasen des Amalgams (γ, γ_1, γ_2) würden durch die beiden Lösungen unterschiedlich beeinflußt. FINKELSTEIN und GREENER 1977 stellten fest, daß je nach Verwendung von natürlichem, künstlichen Speichel oder Ringerlösung wesentliche Unterschiede beständen. Folgende Parameter charakterisierten das Verhalten in natürlichem Speichel: 1. ein offenes Stromkreispotential von -525 mV, 2. ein Gebiet geringer Stromdichte, 3. ein Stromdichtemaximum bei ca. -250 mV bei der Messung von Stromdichte-Spannungskurven. Die geringere Chloridkonzentration und die organischen Bestandteile kennzeichneten den natürlichen Speichel. Die organischen Komponenten lagerten sich auf der Amalgamoberfläche ab und verhinderten die Depolarisation durch Verschiebung des Potentials zu niedrigeren Werten. Die geringe Elektrolytkonzentration führe ebenfalls zur Repolarisation. Bei Dispersalloy z.B., getestet in natürlichem Speichel, beginne das Profil erst bei einem offenen Stromkreispotential von -625 mV und unterhielte dann einen relativ konstanten Stromfluß. In Ringerlösung

dagegen beginne die Stromdichte-Spannungskurve schon bei -520 mV und erreiche ein Maximum der Stromdichte bei -250 mV. Der Wert fiel dabei konstant ab ohne die Ausbildung eines Plateaus. Als Ursache nahmen die Autoren die höhere Elektrolytkonzentration der Ringerlösung an, insbesondere die höhere Konzentration an Chlorid, das mit der γ_2-Phase in Interaktion trete. Aus diesem Grunde lehnten die Autoren die Verwendung von Ringerlösung als Testmedium ab. Sie stehen damit in Widerspruch zu MAYER und DIEHL 1976. Aufgrund der differenzierten Untersuchungsmethoden erscheint das Urteil von FINKELSTEIN und GREENER plausibler.

Die vielfach zitierte Arbeit von **FUSAYAMA** et al. 1963 stellt eine Untersuchung des Korrosionsverhaltens an den Kontaktflächen von Gold mit Amalgam in Luft und künstlicher Speichellösung dar. Die von den Autoren angegebene Komposition stellt nach eigenen Angaben allerdings nur eine Modifikation des von SWARTZ et al. 1958 angegebenen Rezepts dar (vgl. Tab.4 a-c, im Text, S.25ff.). Aussagen über Belüftung, Pufferkomponenten oder Einfluß bestimmter organischer wie anorganischer Bestandteile wurden nicht gemacht. Viele Autoren orientieren sich allerdings am FUSAYAMA-Speichel (s. Tab.3 und 4, im Text, S.22ff.). HERÖ et al. 1983 untersuchten das Korrosionsverhalten von Amalgam in FUSAYAMA-Speichel bei Aufbewahrung in Luft und in künstlichem Speichel unter mechanischer Belastung. Die Korndeformation war je nach verwendeter Legierung verschieden groß. Insgesamt stellten sich die Korrosionserscheinungen in FUSAYAMA-Speichel größer als in Luft dar.

BRUNE und EVJE 1984 gestanden ein, daß die in-vitro-Testung mit der Beschränkung auf ein bestimmtes Testmedium schwierig sei: Schwankungen im pH-Wert, der Einfluß organischer Bestandteile auf das Korrosionsverhalten, mechanische Belastungen während des Kauens und des Zähnebürstens könnten durch die experimentelle Anordnung gar nicht erfaßt werden.

TVEIT und GJERDET 1981 orientierten sich bei ihren Versuchen an den Empfehlungen von **MEYER** und **NALLY** 1974. Diese Autoren fanden bei polarisationsprofilometrischen Untersuchungen von Amalgam eine weitaus größere Übereinstimmung der Ergebnisse von in FUSAYAMA-Speichel gelagerten Proben mit dem Verhalten im natürlichen Speichel als bei allen anderen Testlösungen.

Als Standardlösungen kamen ferner zum Einsatz: Die Modifikation nach **TANI** und **ZUCCHI** 1967 verwendeten MOSER et al. 1976, **SUZUKI**s künstlicher Speichel wurde von TAKAHASHI et al. 1982 sowie von KITAOKA et al. 1983 benutzt.

DARVELL 1978 synthetisierte einen Speichel zu Amalgamkorrosionsuntersuchungen. Er wies auf die zusätzliche Verwendungsmöglichkeit seiner Komposition zur Therapie der Xerostomie hin (Geruchs-, Geschmackslosigkeit, Viskositätsarmut).

8.2. Unterschiede im Korrosionsverhalten durch Variation der Einzelbestandteile

Standardisierte Korrosionstests besitzen den Vorteil, jeden Einflußfaktor separat untersuchen zu können. Leider werden in der Regel die Einflüsse des Testmediums auf die Variabilität der Ergebnisse nicht genügend berücksichtigt. Dies resultiert z.T. aus der kritiklosen Übernahme bestimmter Speichellösungen (z.B. FUSAYAMA-Speichel). Deshalb erscheint es wichtig, die Einflüsse der einzelnen Komponenten des Testmediums auf das Gesamtergebnis auszutesten, z.B. durch Variation des pH-Wertes, der Temperatur oder der Belüftung. Positive Denkansätze in diese Richtung sind nur bei wenigen Autoren zu finden: CARTER et al. 1967, MEYER und NALLY 1975, DARVELL 1973 und 1978, GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985 .

Eine weitere Schwierigkeit des Literaturvergleichs besteht darin, daß die untersuchten Proben nach den verschiedensten experimentellen Bedingungen hergestellt, bearbeitet und getestet wurden. So messen manche Autoren Ströme, andere Stromdichte-Spannungskurven, andere beschäftigen sich mit den makroskopisch oder (elektronen-) mikroskopisch faßbaren Oberflächenveränderungen, andere Autoren haben als Zielsetzung die gewichtsmäßige Erfassung der korrodierten Produkte. Bei der Korrosionsforschung von Amalgamen z.B. sind nach DARVELL 1973 folgende Untersuchungsmethoden praktiziert worden:

1. Spannungsmessungen,
2. elektrogalvanische Experimente,
3. Implantation in lebendes Material,
4. gravimetrische Tests,
5. optische Untersuchungen,
6. metallographische Untersuchungen,
7. photometrische Untersuchungen.

8.2.1. Einfluß anorganischer Bestandteile

SWARTZ et al. untersuchten bereits 1958 den Einfluß verschiedener Testmedien auf den Charakter der korrosiven Prozesse bei Amalgamlegierungen. Zur Anwendung kamen verschieden konzentrierte Lösungen von NaCl, Na_2S, H_2O_2 und synthetischem Speichel. Die Autoren stellten je nach verwendeter Eintauchlösung unterschiedliche Gewichtverlustraten fest.

DARVELL 1973 untersuchte den Einfluß verschiedener organischer und anorganischer Reagentien auf das Korrosionsverhalten von Amalgam mittels photometrischer Methoden unter standardisierten Testbedingungen (Belüftung mit CO_2 und H_2S bei 37 $^{o}C \pm 0{,}2\ ^{o}C$). Durch Absenken des pH-Wertes wurde die Aggressivität erhöht. Zugabe von Carbonat und Jodid besaß den gegenteiligen Effekt. Folgende Formen der Korrosion traten je nach Zusatz bei Amalgam-

legierungen auf: 1. direkte Ätzung mit geringer oder fehlender Ablagerung von Korrosionsprodukten, 2. breitflächiger Angriff, 3. lokalisierte Korrosionserscheinungen. Folgende Reagentien verursachten den Korrosionstyp 1: Carbonat, Orthophosphat, Fluorid. Typ 2 kam vor bei Sulfid, Fluorid, Citrat, Laktat. Typ 3 wurde verursacht bei Zusatz von Sulfat, Chlorid, Bromid, Acetat, Sucrose. Als Ergebnis stellte DARVELL fest, daß die Variabilität des Speichels auch in vivo einen größeren Einfluß auf das Korrosionsverhalten habe als bisher angenommen.

CARTER at al. 1967 führten an Amalgam potentiodynamische Messungen mit Phosphat-, Bikarbonat- und Na_2S-Lösungen durch. Es gelangten drei Lösungstypen zum Einsatz: 1. 1 %-ige Na_3PO_4-Lösung, 2. eine Mischung aus 25 ml 1 %-iger NaH_2PO_4 + 181 ml 1 %-iger Na_2HPO_4 bei pH 6,7, 3. eine Mischung aus 25 ml 1 %-iger Na_2HPO_4 + 31,2 ml NaH_2PO_4 bei pH 5,97. Es ergaben sich unterschiedliche Durchbruchskurven, besonders bei den Lösungen vom Typ 2 und 3 im Unterschied zu Typ 1. Als Folgerung leiteten die Autoren ab, daß Phosphat passivierend auf Amalgam wirke, wahrscheinlich durch Ausbildung einer metallischen Phosphatschicht auf der Amalgamoberfläche. 1 %-ige $NaHCO_3$-Lösung führe mit und ohne CO_2-Sättigung zu keinen anodischen Peaks. Die frühe Ausbildung eines Films verhindere wahrscheinlich den Zersetzungsprozeß. 1 %-ige Na_2S-Lösung wirke fördernd auf die Korrosion und führe zu keiner Passivierungsschicht. Allerdings enthalte natürlicher Speichel nur geringe Spuren an Sulfid. Dieses werde hauptsächlich mit der Nahrung aufgenommen.

MEYER und NALLY 1975 testeten den Einfluß verschiedener künstlicher Speichel auf das Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. Zur Anwendung gelangten folgende Speicheltypen: HCO_3^-- und SCN^--enthaltend, aber ohne Proteinzusatz; ohne $NaHCO_3$ und KSCN, aber mit Proteinzusatz sowie Ringerlösung. Die Autoren fanden, daß der von FUSAYAMA vorgeschlagene Speichel am besten mit dem natürlichen Vorbild korrelierte. Bikarbonat, KSCN sowie Ringerlösung führten nur zu einer Verkürzung des Passivationsbereichs.

Schon PICKERILL 1912 würdigte die Bedeutung des Rhodankali. Die entsteht durch Abbau von Eiweiß in der Nahrung und kommt im natürlichen Speichel je nach Stimulation und vorheriger Nahrungsaufnahme in einer Konzentration von 0,005 bis 0,02 % vor. Säuren, bittere und süße Stoffe erhöhten den KSCN-Gehalt des Speichels. MEYER und NALLY 1975 fanden heraus, daß KSCN-haltige Speichelersatzlösungen zu einer Verkürzung der Passivationsdauer bei gold- und nicht-goldhaltigen Legierungen führten. DARVELL 1978 wies auf die Problematik der Verwendung von Thiocyanat hin. Die Hinzufügung von Natriumionen in eine SCN^--haltige Lösung führte zu einer Präzipitation von Natriumhydrogenurat-monohydrat. Aus diesem Grunde bewahrte DARVELL Thiocyanat in einer gesonderten Lösung auf. TENOVUO und MÄKINEN 1976 fanden signifikante Unterschiede in der Speichelkonzentration von ionisiertem Jod und Thiocyanat je nach Geschlecht und Rauchgewohnheiten. So war bei Rauchern und männlichen Testpersonen die Konzentration an Thioyanat (besonders Zigarettenraucher) besonders hoch und die von Jodid erniedrigt.

Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses von Rhodankali auf das Korrosionsverhalten von Dentallegierungen ist bei GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985 nachzulesen. Die Autoren verwendeten modifizierten FUSAYAMA-Speichel mit steigenden Zusätzen von Kaliumrhodanid. Sie stellten signifikante Veränderungen des Polarisationsverhaltens der untersuchten Legierungen fest. Resümmierend forderten sie die Berücksichtigung kaliumrhodanidhaltiger künstlicher Speichel bei standardisierten Korrosionstests.

8.2.2. Einfluß organischer Bestandteile

Die organischen Komponenten des künstlichen Speichels bestehen hauptsächlich aus Glykoproteinen, die für die Viskosität der Lösung verantwortlich sind. Durch die sehr variable Zusammensetzung der Glykoproteine des natürlichen Speichels läßt sich eine dem natürlichen Vorbild entsprechende Lösung nur schwer herstellen (29, 36).

In einer systematischen Untersuchung testeten CARTER et al. 1967 die Einflüsse der organischen Bestandteile auf das Korrosionsverhalten von Amalgamlegierungen. Sie verwendeten "ex hoc-gastric mucin" in einer Konzentration von 2,8 g/l. Sie stellten fest, daß der Proteinzusatz einen inhibitorischen Effekt auf den Gewichtsverlust/Zeit ausübte. Bei der Testung des Potentialabfalls/Zeit resultierte erst ein Unterschied nach Ablauf von 24 Stunden. So lange benötigte nämlich die Ausbildung eines protektiven Films. Bei der Testung des Korrosionsverhaltens in potentiodynamischen Messungen konnten die Autoren eine signifikante Veränderung der Potential/Zeit-Kurve feststellen. Deshalb empfahlen die Autoren den Verzicht auf Mucinzusätze im Speichel.

FINKELSTEIN und GREENER 1978 kamen zu anderen Resultaten. Sie untersuchten den Einfluß organischer Bestandteile auf das Polarisationsverhalten von Amalgam. Sie stellten fest, daß sich andere synthetische Speichel hauptsächlich an den anorganischen Komponenten orientierten, während sie die komplexen elektrochemischen Eigenschaften des Gesamtspeichels nur ungenügend beachteten. Organische Inhibitoren adsorbierten sich nämlich an der Oberfläche der Elektroden. Dies verzögerte die elektrochemischen Reaktionen und verschob das offene Stromkreispotential zu aktiveren Werten hin. Gewöhnliche Testmedien, die nur aus einfachen Salzkompositionen bestehen (z.B. Ringerlösung), seien nach Ansicht der Autoren daher ungenügend. FINKELSTEIN und GREENER gaben ein Rezept an, das im wesentlichen aus einer verdünnten Ringerlösung mit Zugabe organischer Komponenten besteht.

BRUNE et al. 1983 verwendeten Proteinzusätze ohne nähere Begründung in einer Konzentration von 4 g Mucin pro 1 Lösung. BRUNE und EVJE 1984 beschrieben den Effekt der organischen Substanzen in der Wirkung auf die Korrosion als protektiv, verwendeten allerdings keine Proteinzusätze. Dergleichen Auffassung waren HERÖ et al. 1983.

DARVELL 1978 verzichtete auf die Beimischung von Glykoproteinen. Diese seien in erster Linie für die Viskosität des Speichels verantwortlich. Da das Verhältnis Viskosität/Diffusion bei in-vitro-Versuchen nur schwer zu imitieren war, vernachlässigte er diesen Faktor. Allerdings gab er zu, daß weitere Untersuchungen an dieser komplexen Fragestellung notwendig seien.

CARTER et al. 1967 und DARVELL 1973 untersuchten andere organische Bestandteile. Der Einfluß von Carbonat, Citrat, Laktat, Acetat rief nach DARVELL unterschiedliche Korrosionsformen hervor, die elektronenmikroskopisch belegt werden konnten. Organiche Säuren (z.B. 0,1 %-ige Zitronensäure) oder deren Salze (Natriumacetat 0,1 %) wirkten nach CARTER et al. als Korrosionshemmstoffe durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Metalloberfläche. 1 %-ige Milchsäure erhöht nach KITAOKA et al. 1983 die Löslichkeit von Nickel-Chrom-Legierungen, während sie in 0,1 %-iger Na_2S-Lösung niedriger ausfällt. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den Untersuchungen von DARVELL 1973 und SWARTZ et al. 1958. Die unterschiedlichen Resultate können jedoch mit der Verschiedenheit der getesteten Legierungen und mit Differenzen im Versuchsaufbau interpretiert werden.

Bei der Herstellung eines synthetischen Speichels sollte man sich m.E. zwar an der Zusammensetzung des natürlichen Vorbilds orientieren, aber die im natürlichen Speichel vorhandenen Bestandteile auf ihre konzentrationsabhängige Wirkung auf das Korrosionsverhalten hin testen. Falls man Konzentrationen oberhalb des physiologischen Spiegels zum Einsatz bringt - zur Definition des Normwertbereichs s. 4.2.1. und 5. -, sollte man die Ergebnisse dahingehend interpretieren. So ist es durchaus sinnvoll und experimentell zu verantworten, den Versuch als eine Art "Zeitraffer" anzusehen. Deshalb scheint m.E. die Hinzunahme organischer Substanzen wegen ihres retardierenden Effekts nicht sinnvoll. Die Schwierigkeiten der Aufbewahrung (s. 8.3.) vermindern außerdem die Effizienz des in-vitro-Tests.

Die Art der getesteten Substanz ist weiterhin zu diskutieren, denn nicht jede Legierung verhält sich in den verschiedenen Tauchbädern in gleicher Weise. So gibt es je nach Zusammensetzung der Legierung einzelne Bestandteile, die gegenüber den Komponenten des künstlichen Speichels anfälliger sind. In der Literatur werden hauptsächlich edelmetall-, nichtedelmetallhaltige und Amalgamlegierungen getestet. Innerhalb dieser Gruppen muß man wie CARTER et al. 1967, MEYER 1975, GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985 nach der Zusammensetzung der Einzelbestandteile weiter differenzieren.

8.2.3. Einfluß der Belüftung

In der Mundhöhle liegen, bedingt durch natürliche oder iatrogene Besonderheiten, sehr unterschiedliche Bedingungen hinsichtlich des Sauerstoffangebots vor. In einigen Bereichen, z.B. Approximalraum, sauerstoffarme Plaqueschicht, in den Spalten zwischen Primär- und Sekundärteilen von Geschieben, unter Wurzelstiften (69) ist die Sauerstoffkonzentration sehr gering. In der freien Mundhöhle herrscht, bedingt durch den ständigen Austausch mit der Außenluft, ein höherer Sauerstoffpartialdruck. Ein hohes Sauerstoffangebot wirkt durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht protektiv auf Metalle bzw. Dentallegierungen. Bei niedrigem Sauerstoffangebot, hohem Chlorionenanteil und niedrigem pH-Wert -das sind die Bedingungen der Spaltkorrosion (67)- ist die Aggressivität des Speichels erhöht. Daher muß dem Einfluß der Be- und Entlüftung künstlicher Speichellösungen bei Korrosionsuntersuchungen besondere Bedeutung beigemessen werden.

In der Literatur wird dieser Tatbestand allerdings nur wenig gewürdigt. Die Autoren verwenden teils belüftete, teils nicht belüftete Testlösungen, meist ohne nähere Begründung (vgl. Tab. 3 - 5, im Text, S.22 ff.). Die genaueste Einzelbeschreibung findet sich bei NIEMI und HOLLAND 1980. Diese Untersucher verwendeten einen mittels Durchblasen von reinem Stickstoffgas entlüfteten Speichel. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit einer O_2-Elektrode auf 0,03 mg/dl eingestellt und ständig mit einem magnetischen Quirl umgerührt.

CARTER et al. 1967 testeten den Einfluß des Umrührens auf Potential-Zeit-Kurven bei der Korrosion von Amalgam. Durch Umrühren mit einem magnetischen Quirl veränderte sich das gemessene Potential zu negativeren Werten hin. Die Autoren erklärten das Verhalten mit der Bildung einer passivierenden Schicht auf den Metalloberflächen. Dies komme einer Barriere für den Stromfluß gleich. Bei potentiodynamischen Messungen ergab sich ein ähnlicher Effekt, nämlich die Bildung einer protektiven Schicht auf den Elektroden durch Verstärkung der kathodischen Reduktion von Sauerstoff. MEYER et al. 1977 verwendeten bei Korrosionsuntersuchungen an Nicht-Edelmetall-Legierungen belüfteten und nicht belüfteten FUSAYAMA-Speichel im direkten Vergleich. Es ergaben sich Unterschiede im Korrosionsverhalten. Allerdings sind detaillierte Ergebnisse den zur Verfügung stehenden Unterlagen nicht zu entnehmen. In einer anderen Arbeit fand MEYER 1977 Unterschiede in den Polarisationskurven von Nicht-Edelmetall-Legierungen in Abhängigkeit vom Zustand der Belüftung. Das Passivierungsverhalten stellte sich allerdings je nach getesteter Legierung unterschiedlich dar.

8.2.4. Einfluß der Gase

Die meisten Autoren machen keine Angaben über die Art der bei der Belüftung verwendeten Gase sowie deren Einfluß auf das Korrosionsverhalten. Bei der Frage der Pufferkapazität (s. 8.3.3.) gewinnt das Problem der Gaszusammensetzung an Bedeutung.

CARTER et al. 1967 testeten als einzige den Einfluß verschiedener Gase auf die Korrosion von Ag-Sn-Amalgam. Bei der Messung des Potential/Zeit-Verhaltens hat gelöstes Stickstoffgas einen desoxygenierenden Effekt, da es die kathodische Reaktion des Sauerstoffs verhindert. Dies führt zu einer Erniedrigung des Potentials. Wasserstoffentwicklung kann das Korrosionsprodukt auf der Amalgamoberfläche zerstören, die Bildung einer Barriere verhindern und somit die Korrosion beschleunigen. Sauerstoff führt zur Verhinderung

dieser Prozesse und einem Anstieg des Potentials zu positiveren Werten hin. Kohlendioxid kommt in seinem Effekt dem Stickstoffgas gleich, nämlich einer Verschiebung des Potentials zu negativeren Werten hin. CARTER et al. geben an, daß die Verwendung einer niedrigen Sauerstoffkonzentration und eines hohen Kohlendioxidgehalts den natürlichen Bedingungen im Munde am nächsten komme und empfehlen deshalb diese Gaszusammensetzung. Dies kann nach obigen Ausführungen (s. 8.2.3.) nur mit Einschränkung vertreten werden.

Schlußfolgernd kann man empfehlen, be- und entlüfteten Speichel getrennt zu untersuchen. Die Auswirkungen auf die Korrosion sollten unter Variation der einzelnen Gasbestandteile untersucht werden. Zur experimentellen Nachahmung der Bedingungen der Spaltkorrosion empfiehlt sich ein Speichel niedriger Sauerstoff-, hoher Chlorid- und hoher Wasserstoffionenkonzentration, während die Bedingungen der freien Mundhöhle einen belüfteten, sauerstoffreichen Speichel erfordern.

8.3. Schwierigkeiten bei der Herstellung künstlicher Speichellösungen

8.3.1. Variationsbreite natürlichen Speichels

Bei der Frage des Einflusses der Einzelbestandteile auf die Korrosion von Dentallegierungen stellt sich das Problem der klinischen Relevanz. Die Entwicklung eines sich am natürlichen Vorbild orientierenden Speichels scheint angesichts der großen inter- und intraindividuellen Variationsbreite nicht möglich (vgl. Tab. 6, im Anhang, S.58). Eine an den chemischen Bestandteilen des in-vivo-Korrelats orientierte Lösung zum Zwecke von in-vitro-Korrosionsversuchen stellt daher in jedem Falle eine Kompromißlösung dar.

Durch die starke intraindividuelle Tagesschwankung stellt sich die Frage, ob man eher die Ruhebedingungen oder die Sitation unter Nahrungsaufnahme simulieren soll. Die Verwendung von Stimulationsspeichel hielt DARVELL 1978 für nicht sinnvoll, da dies ohnehin nicht die natürlichen Gegebenheiten simuliere. Denn höchstens während drei Stunden pro Tag seien diese Voraussetzungen erfüllt. Gleiches gilt für den pH-Meßbereich, der im Hinblick auf die relativ kurze Expositionsdauer unter stimuliertem Speichelfluß (bis 7,5) eher bei 6,0 $\pm$ 0,1 liegen sollte. Dies entspricht den Anforderungen von DARVELL 1978. Da der Einfluß des Speichelflusses auf die Sekretion der organischen und anorganischen Bestandteile nur schwer quantifizierbar ist, zudem den in Tab.6 (im Anhang, S.58) beschriebenen Einflußfaktoren in starkem Ausmaß unterliegt, scheint m.E. die Orientierung an den Ruhewerten sinnvoller.

8.3.2. Bakterielle Interaktionen

HIGGINS et al. 1973 stellten fest, daß bakterielle Zersetzungs- und Stoffwechselprodukte durch Bindung von Kalzium einen nur schwer meßbaren Einfluß auf die Speichelkonzentration an freiem Kalzium ausüben.

Die Verwendung organischer Bestandteile führt nach DARVELL 1978 durch bakterielle Zersetzungsprozesse (grampositive und -negative Bakterien) zu einer Trübung des Testbades bei den oft über Wochen dauernden Versuchsreihen. Mittels Ultrafiltration können die Bakterien eliminiert werden (MILLIPORE^{R}-Filterpapier). Es besteht allerdings die Gefahr, daß die chemische Zusammensetzung des Tauchbades dabei kontinuierlich verändert wird. Dies hätte eine nur schwer quantifizierbare Einflußnahme auf das komplizierte Gefüge von Messungen und Meßmethodik zur Folge.

CARTER et al. 1967 testeten den Einfluß von Bakterien auf das Korrosionsverhalten von Amalgam, indem sie dem Testmedium Antibiotika (Bacitracin mit einem breiten Wirkungsspektrum) beimischten.

Anschließend überprüften sie den Gewichtsverlust/Zeit und stellten fest, daß unter in-vitro-Bedingungen sich bakterienhaltige von nicht bakterienhaltigen Lösungen nicht signifikant unterschieden. Allerdings räumten die Autoren ein, daß in vivo der bakterielle Zersetzungsprozeß das Korrosionsverhalten von Dentallegierungen vermutlich stärker beeinflusse, als nach dem Experiment ersichtlich ist.

Zusammenfassend rechtfertigen m.E. die bakteriellen Interaktionen die Vernachlässigung der organischen Komponenten bei der Herstellung von künstlichen Speichellösungen zum Zwecke von Korrosionstests (vgl. 8.2.2.).

8.3.3. Puffersysteme

Die Pufferkapazität des natürlichen Speichels wird im wesentlichen durch das Kohlensäure/Kohlendioxid-Puffersystem bestimmt. Nach LEUNG 1951 (zit. n. IZUTSU 1981) stellt dieses System etwa 80 % der freien Valenzen. Andere Puffersysteme wie Protein- und Phosphatpuffer sind demgegenüber quantitativ zu vernachlässigen. Bei der Imitation dieser Pufferkonstellation in einem künstlichen Speichel stellt sich die Schwierigkeit des hohen Dampfdrucks des Kohlendioxids, besonders im physiologischen pH-Bereich und bei einer Temperatur von 37 ^{o}C. Bei flüchtigem CO_2 steigt notwendigerweise der pH-Wert an. Die Messung bei konstantem pH-Wert läßt sich demnach nur unter hohem Aufwand realisieren.

Die Größe der Pufferkapazität des Speichels unterliegt verschiedenen Einflußfaktoren: IZUTSU 1981 wies darauf hin, daß sich die Zusammensetzung der Pufferkomponenten mit der Speichelsekretionsrate ändert. Bei steigendem Speichelfluß sinkt die Bikarbonatkonzentration stark ab. Tab. 10 (im Anhang, S.60) zeigt die Konzentrationsangaben für stimulierten und für Ruhespeichel. Die Ergebnisse lassen den

Schluß zu, daß etwa die Hälfte der nicht-bikarbonathaltigen Substanzen im Ruhe- und Stimulationsspeichel durch Phosphatpuffer gebildet wird. Der restliche Anteil wird überwiegend vom Proteinpuffersystem gestellt.

Die Höhe des Pufferspiegels wird auch durch die Bestimmungsmethodik beeinflußt. Man kann nämlich in einem offenen und einem geschlossenen System messen. Bei einem offenen System wird das bei der Dissoziation der Kohlensäure freiwerdende Wasserstoffgas bzw. das flüchtige Kohlendioxid abgeleitet. Bei einem geschlossenen System verbleibt es in der Meßapparatur. IZUTSU entschied sich, dem natürlichen Vorbild entsprechend, für ein offenes System mit Einstellung des CO_2-Dampfdrucks auf 40 mm Hg. Für in-vitro-Versuche soll der Speichel mit einer dünnen Schicht Paraffin bedeckt und der pH-Wert mit einer 0,1 - 0,2 N-HCl-Lösung titriert werden. Im Munde erleichtert die Ausbildung eines dünnen Speichelfilms die Flüchtigkeit des Kohlendioxids.

Bei der Herstellung eines künstlichen Speichels kann angenommen werden, daß ein Bikarbonat-Puffersystem auf alle Fälle integriert werden sollte. Nach IZUTSU 1981 sollte man, die natürlichen Verhältnisse imitierend, ein offenes System mit einem CO_2-Dampfdruck von 40 mm Hg wählen. Der pH-Wert muß durch Titration laufend konstant gehalten werden. Allerdings sollten die Einflüsse der verschiedenen Puffersysteme (Bikarbonat, Phosphat, Protein) auf das Korrosionsverhalten genauer untersucht werden. Angaben hierüber fehlen in der zur Verfügung stehenden Literatur.

8.3.4. Löslichkeit des Hydroxylapatits

Nach den Angaben von MAC CANN 1968 (zit. n. MANDEL 1974) ist natürlicher Speichel mit Oktakalziumphosphat und Brushite gesättigt und mit Hydroxylapatit übersättigt. Während der Nahrungsaufnahme tritt mit steigender Fließrate eine weitere Übersättigung

mit Brushite und eine noch stärkere Übersättigung mit Oktakalziumphosphat und Hydroxylapatit auf. Bei gleichzeitig stark ansteigendem pH-Wert fallen im Mund Hydroxylapatitkristalle aus. Nach Beendigung der Nahrungsaufnahme und sinkendem pH-Wert stellt sich wieder die vorherige metastabile Phase ein. Ferner wird durch die kontinuierliche Zufuhr aus den Speicheldrüsen das vordem eingestellte Gleichgewicht wiederhergestellt (8). In-vitro-Lösungen können diese dynamischen Effekte natürlich nicht imitieren.

8.4. Schlußfolgerungen

Im Gegensatz zum therapeutisch eingesetzten künstlichen Speichel orientieren sich synthetische Speichellösungen zum Zwecke von in-vitro-Korrosionsuntersuchungen an der Reagibilität der anorganischen Bestandteile. Erst in letzter Zeit fordern manche Autoren wie z.B. FINKELSTEIN und GREENER 1977 und 1978 die stärkere Berücksichtigung organischer Komponenten.

In einer grundlegenden Untersuchung aus dem Jahre 1978 kam DARVELL zu dem Schluß, daß nicht alle Ionen gleichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten ausüben, und daß deren Effekte außerdem konzentrationsabhängig sind. Aus diesem Grunde sei es also zu rechtfertigen, gewisse Substanzen zu vernachlässigen, deren Auswirkung auf die Korrosion von geringerem Ausmaß sei. Dies gilt nicht nur für die anorganischen und organischen Bestandteile, sondern auch für zugeführte oder eliminierte Gase. CARTER et al. 1967 wiesen darauf hin, daß Sulfid zwar ein hohes Korrosionspotential besitze, im menschlichen Speichel allerdings nur in geringen Spuren auftrete. Trotzdem erscheint m.E. die Berücksichtigung von Sulfid im Sinne einer "Zeitrafferfunktion" für korrosive Vorgänge sinnvoll. Nach GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985 gilt dies auch für Kaliumrhodanid. Zur Imitation der Bedingungen der Spaltkorrosion, wie bei WEBER 1985 beschrieben, sollte entlüfteter Speichel verwendet werden.

Durch Beschränkung auf die zur Korrosionsforschung sinnvollen und für beschleunigende Effekte verwendbaren Bestandteile des natürlichen Speichels kann das Hauptproblem aller in-vitro-Korrosionstests, nämlich die Diskrepanz zwischen der experimentell gewünschten Standardisierung und der klinischen Relevanz näher eingegrenzt werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich zwar sehr viele Untersucher mit in-vitro-Korrosionstests befassen, aber den Einflüssen des Tauchbads meist nur geringe Bedeutung beigemessen wird. Die chemische Zusammensetzung der künstlichen Speichellösungen sollte in weiteren Untersuchungen standardisiert und normiert werden. Die Trennung nach Anwendungsgebieten erscheint sinnvoll. Vergleichsmöglichkeiten bieten sich bei CARTER et al. 1967, MEYER und NALLY 1975, DARVELL 1973 und 1978, GEIS-GERSTORFER und WEBER 1985. Folgendes Vorgehen ist als sinnvoll zu erachten: Da nach MEYER und NALLY 1975 der FUSAYAMA-Speichel dem natürlichen Vorbild sehr ähnlich ist, sollte, ausgehend von diesem Elektrolyten, durch Variation der Einzelbestandteile, des pH-Werts, der Temperatur, der gelösten Gase und der sonstigen Testbedingungen der Einfluß der einzelnen Komponenten experimentell erfaßt werden. Die in Tab. 3 bis 5 (im Text, S.22 ff.) aufgeführten und in der Literatur verwendeten Komponenten können ebenso mituntersucht werden. Die Benutzung physiologischer Substanzen in höheren und damit aggressiveren Dosierungen sollte gestattet sein, nur muß dies bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen Überblick über die bisher in der Literatur verwendeten künstlichen Speichel sowie deren Einsatzgebiete zu geben. Als Vergleich diente der natürliche Speichel. Über die Problematik deren Gewinnung, Analyse und Auswertung wurde berichtet.

In den Tabellen zur chemischen Zusammensetzung, unterschieden nach Anwendungsbereichen, konnten die in der Literatur des letzten Jahrzehnts sowie in früheren grundlegenden Untersuchungen benutzten künstlichen Speichellösungen aufgeführt werden. Diese kamen zum Einsatz zur Korrosionsforschung an Amalgamen, an deren Kontaktflächen mit goldhaltigen Legierungen, an edelmetallfreien Legierungen, zu rheologischen und Adhäsionsuntersuchungen.

Größtenteils wurden Standardlösungen (Aqua bidestillata, Ringerlösung) sowie von einigen Autoren synthetisierte Testlösungen (FUSAYAMA-, TANI-ZUCCHI-, SUZUKI-Speichel) verwendet. Außerdem versuchten einige Autoren, durch Variation der Einzelbestandteile sowie der experimentellen Anordnung die Einflüsse des Testmediums auf die gemessenen Ergebnisse darzustellen (5, 6, 7, 8, 14, 16, 41). Allerdings ergeben sich bei dem Versuch, das natürliche Korrelat zu imitieren, Schwierigkeiten aus der Variationsbreite des natürlichen Speichels, aus bakteriellen Zersetzungsprozessen, aus nur schwer zu imitierenden Puffersystemen sowie dem metastabilen Gleichgewicht der kristallinen Komponenten des Speichels. Hieraus wurde die Forderung nach einer experimentell gesicherten Standardlösung, unterschieden nach Anwendungsgebieten, abgeleitet.

10. Tabellen

Tab. 6 Einflußfaktoren auf die gemessene Zusammensetzung des natürlichen Speichels

Meßmethodik	
Lebensalter	
Geschlecht	
Stimulation:	Intensität Dauer Reizart
Speichelproduktionsrate	
Tageszeit	
Tagesrhythmus	
Ernährung	
Rauchen	
Psychischer Zustand	
Krankheiten:	Pankreasfibrose Diabetes mellitus Lupus erythematodes Polydermatomyositis Strahlentherapie
Pharmaka (z.B. Proteinbindung von Kalzium)	
Schwankungen bei der Nahrungsaufnahme	
Stoffwechselaktivität des Individuums	
Stoffwechselaktivität der Mundflora oder Plaque	
Hormoneller Status, z.B. Menstruation, Schwangerschaft, Pubertät	
Drüsenstruktur:	Aplasie Sialolithiasis Neoplasma

Tab. 7 Ursachen der passageren Mundtrockenheit

Psychische Einflüsse:	Streß Depression
Dehydratation	
Alkoholgenuß	
Antisialogoga nach oral-chirurgischen Eingriffen	
Rauchen	

Tab. 8 Ursachen der chronischen Mundtrockenheit

Lokalfaktoren:	Zustand nach radiologischer Therapie maligner Tumoren im Kopf-, Halsbereich Neoplasmen Sialolithiasis Sialadenitis, z.B. durch Mumpsvirus Trauma der Speicheldrüsen Verwachsungen nach Trauma oder Operation
Systemische Faktoren:	Diabetes mellitus Diabetes insipidus Zustand nach operativen Eingriffen am Verdauungstrakt, z.B. Gastrektomie, Vagotomie Psychosen SJÖGREN-Syndrom Lupus erythematodes Polydermatomyositis
Medikamentöse Ursachen:	Phenothiazine Trizyklische Antidepressiva Antihistaminika Antiparkinsonmittel Antihypertonika Anticholinergika Hypnotika Spasmolytika Laxantienabusus Psychopharmaka Zytostatika
Aplasie der Speicheldrüsen (selten)	
Idiopathisch (Ursachen unbekannt)	

Tab. 9 Anforderungen an künstliche Speichellösungen zur Therapie der Mundtrockenheit

Zusammensetzung dem natürlichen Vorbild entsprechend
Nicht toxisch
Antibakteriell
Oral präventiv
Lange Retentionszeit im Mund
Erleichterung der subjektiven Beschwerden

Tab. 10 Puffersysteme im natürlichen Speichel (nach 25, 36)

	Anteil an der Gesamtkapazität in %		Konzentration in mMol/l	
	stimuliert	nicht stimuliert	stimuliert	nicht stimuliert
Bikarbonat	90	60	21,0 $\pm$ 2,4	2,9 $\pm$ 2,4
Proteine	5	15	1,7 $\pm$ 0,42 mg/ml	1,18 $\pm$ 0,2 mg/ml
Phosphat	5	15	3,47 $\pm$ 0,45	5,44 $\pm$ 1,09

Speichelflußrate bei stimuliertem Speichel: 1,77 $\pm$ 0,76 ml/min
bei nicht stimuliertem Speichel: 0,29 $\pm$ 0,15 ml/min

11. Literaturverzeichnis

1. BEN-ARYEH, H., LAPID, S., SZARGEL, R., BENDERLY, A., GUTMAN, D. (1984)

   Composition of whole unstimulated saliva of human infants
   Arch. Oral Biology 29, 357-362

2. BRUNE, D., EVJE, D.M. (1984)

   Initial corrosion of amalgams in vitro
   Scand J Dent Res 92, 165-171

3. BRUNE, D., HULTQVIST, G., LEYGRAF, C. (1984)

   Corrosion resistance of a passivated and non-passivated cobalt-chromium alloy
   Scand J Dent Res 92, 262-267

4. BUDDECKE, E. (1980)

   Grundriß der Biochemie für Studierende der Medizin, der Zahnmedizin und Naturwissenschaften
   Walter de Gruyter, Berlin, New York

5. CARTER, D.A., ROSS, T.K., SMITH, D.C. (1967)

   Some corrosion studies on silver-tin amalgam
   British Corrosion Journal 2, 199-205

6. DARVELL, B.W. (1973)

   The corrosion of silver amalgam - a photometric method
   Journal of Dentistry 1, 255-260

7. DARVELL, B.W. (1975)

   Factors influencing the corrosion of dental amalgam
   PhD thesis, University of Birmingham

8. DARVELL, B.W. (1978)

   The development of an artificial saliva for in vitro corrosion studies
   J Oral Rehabil 5, 41-49

9. DIEM, K. (ed.) (1962)

   Documenta Geigy. Scientific tables, 6th edn.
   Geigy Co., Macclesfield

10. DILENA, B.A., WALMSLEY, R.N., FRASER, C.G. (1983)

    Total and ionized calcium in plasma and saliva
    Clinical Chemistry 29, 1856-1857

11. DREISBACH, R.H. (1960)
Calcium binding by normal human saliva
J Dent Res 39, 1133-1140

12. EDMONDS, E.J., SHANNON, I.L. (1980)
Replacement therapy in a dry mouth patient: a review
J Hosp Dent Pract 14, 30-34

13. FINKELSTEIN, G.F., GREENER, E.H. (1977)
In vitro polarisation of dental amalgam in human saliva
J Oral Rehabil 4, 347-354

14. FINKELSTEIN, G.F., GREENER, E.H. (1978)
Role of mucin and albumin in saline polarisation of dental amalgam
J Oral Rehabil 5, 95-100

15. FUSAYAMA, T., KATAYORI, T., NOMOTO, S. (1963)
Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other
J Dent Res 42, 1183-1197

16. GEIS-GERSTORFER, J., WEBER, H. (1985)
Der Einfluß von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen
Dtsch. Zahnärztl. Z. 40, 87-91

17. GELHARD, T.B., FIDLER, V., 'S-GRAVENMADE, E.J., VISSINK, A. (1983)
Remineralisation of softened human enamel in mucin- or CMC-containing artificial salivas
J Oral Pathol 12, 336-341

18. GREENWOOD, J.N., DOWN, C.H., WORNER, H.K. (1937)
An investigation of the failure of stainless steel inlay retention posts
Australian Journal of Dentistry 41, 73

19. GUTHROW, C.E., JOHNSON, L.B., LAWLESS, K.R. (1967)
Corrosion of dental amalgam and its component phases
J Dent Res 40, 1372-1381

20. HERÖ, H., BRUNE, D., JOERGENSEN, R.B., EVJE, D.M. (1983)
Surface degradation of amalgams in vitro during static and cyclic loading
Scand J Dent Res 91, 488-495

21. HIGGINS, J.E., APPLETON, J., LEACH, S.A. (1973)

Interaction of calcium with salivary components
J Dent Res 52, 978. IADR Abstract no. 174

22. HOLLAND, R.I. (1980)

Galvanic currents between gold and amalgam
Scand J Dent Res 88, 269-272

23. HUIZENGA, J.R., GIPS, C.H. (1982)

Determination of ammonia in saliva using indophenol, an ammonium electrode and an enzymatic method: a comparative investigation
J Clin Chem Clin Biochem 20, 571-574

24. IYENGAR, G., KOLLMER, W.E., BOWEN, H.J. (1978)

The elemental composition of human tissues and body fluids. A compilation of values for adults.
Verlag Chemie, Weinheim, New York

25. IZUTSU, K.T. (1981)

Theory and measurement of the buffer value of bicarbonate in saliva
J Theor Biol 90, 397-403

26. JENKINS, G.N. (1966)

The physiology of the mouth
Black Scientific Publications, Oxford and Edinburgh

27. KALIPATNAPU, P., KELLY, R.H., KALIPATNAPU, N.R. (1983)

Salivary composition: effects of age and sex
Acta Med Port 4, 327-330

28. KILANI, B.H.Z., RETIEF, D.H., GULDAG, M.V., CASTLEBERRY, D.J., FISCHER, T.E. (1984)

Wettability of selected denture base materials
J Prosthet Dent 52, 288-291

29. KIRCH, E.R., KESEL, R.G., O'DONNELL, J.F., WACH, E.C., (1947)

Amino acids in human saliva
J Dent Res 26, 297-301

30. KITAOKA, T., KITO, M., ISADA, K., HASEGAWA, J., IMAOKA, S. (1983)

The solubility of nickel and chromium in dental casting Ni-Cr alloys
Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi 21, 509-517

31. KONZELMAN, J.L., TEREZHALMY, G.T. (1983)

Xerostomia: diagnosis and treatment
US Navy Med 74, 16-18

32. KROPP, R., FRANZ, M., PANTKE, H. (1982)

Der Einfluß von Rhodanid auf die Korrosion eines Non-gamma-2-Amalgams und eines konventionellen Amalgams
Dtsch. Zahnärztl. Z. 37, 344

33. LAGERLOEF, F., LINDQVIST, L. (1982)

A method for determining concentrations of calcium complexes in human parotid saliva by gel filtration
Arch Oral Biol 27, 735-738

34. LAGERLOEF, F. (1982)

Determination of inorganic phosphate in human parotid saliva by the malachite green method
Caries Res 16, 324-328

35. LAGERLOEF, F., EKSTRAND, J. (1982)

The effect of flow rate on the ionized calcium concentration of human parotid saliva
Caries Res 16, 123-128

36. MANDEL, I.D. (1974)

Relation of saliva and plaque to caries
J Dent Res 53, 246-266

37. MAREK, M., HOCHMAN, R.F. (1972)

Corrosion behavior of amalgam electrodes in artificial saliva
50th Session IADR, Las Vegas

38. MARSHALL, G.W., FINKELSTEIN, G.F., MARSHALL, S.J., GREENER, E.H. (1976)

Microstructural changes of dental amalgam by copper additions
J Oral Rehabil 3, 359-370

39. MAYER, R., DIEHL, W. (1976)

Abgabe von Quecksilber aus Amalgamfüllungen in den Speichel
Dtsch. Zahnärztl. Z. 31, 855-859

40. MEYER, J.M., NALLY, J.N. (1974)

Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys (Abstract). 11th Annual Congress of the International Association for Dental Research - Continental European Division. Brussels, 20 - 21

41. MEYER, J.M., NALLY, J.N. (1975)

Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys
J Dent Res 57, 678

42. MEYER, J.M., BARRAUD, R., SUSZ, C.P., NALLY, J.N. (1977)

Electrochemical properties of V-Ni and V-Ni-X alloys
J Dent Res 56, Spec. Issue D, Abstr.no.11

43. MEYER, J.M. (1977)

Corrosion resistance of nickel-chromium dental casting alloys
Corrosion Science 17, 971-982

44. MEYER, P., WERNER, E., EXNER, G. (1982)

Zur Sialochemie der Sekrete der Glandula parotis und Glandula submandibularis bei Karies
Stomatol DDR 32, 641-646

45. MOSER, J.B., DOWLING, D.B., GREENER, E.H., MARSHALL, G.W. (1976)

Adhesion of orthodontic cements to human enamel
J Dent Res 55, 411-418

46. MUHLER, J.C., SWENSON, H.M. (1947)

Preparation of synthetic saliva from direct analysis of human saliva
J Dent Res 26, 474

47. MURAKAMI, H., KAWAI, T., HISADA, K., MORI, S., HASEGAWA, J. (1983)

Fluid behavior of the saliva on the dental material science
Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi 21, 702-707

48. MYCINSKA, M. (1981)

Rytmika dobowa stezenia chlorkow, cholesterolu i glukozy w slinie mieszanej
Czas Stomatol 34, 259-262

49. NAVAZESH, M., CHRISTENSEN, C.M. (1982)

A comparison of whole mouth resting and stimulated salivary measurement procedures
J Dent Res 61, IADR Abstracts, 222

50. NIEMI, L., HOLLAND, R.I. (1984)

Tarnish and corrosion of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au casting alloy
J Dent Res 63, 1014-1018

51. PHIZACKERLY, P.J., AL-DABBAGH, S.A. (1983)

The estimation of nitrate and nitrite in saliva and urine
Anal Biochem 131, 242-245

52. PICKERILL, H.P. (1912)

Der Speichel. In: The Prevention of Dental Caries and Oral Sepsis, Bailliere, Tindall & Cox, London, S.91-125

53. RAUCH, S. (1959)

Die Speicheldrüsen des Menschen. Anatomie, Physiologie und klinische Pathologie. Thieme, Stuttgart

54. SARKAR, N.K., GREENER, E.H. (1972)

Detection and estimation of γ_2-phases in Dispersalloy by electrochemical techniques
J Dent Res 51, 1675

55. SARKAR, N.K. (1973)

The electrochemical behavior of dental amalgams and their component phases. PhD Dissertation, Northwestern University

56. SCHOONOVER, I.C., SOUDER, W. (1941)

Corrosion of dental alloys
J Am Dent Assoc 28, 1278-1291

57. SHAW, L., MURRAY, J.J., BURCHELL, C.K., BEST, J.S. (1983)

Calcium and phosphorus content of plaque and saliva in relation to dental caries
Caries Res 17, 543-548

58. SUZUKI, T. (1973)

Über den Hemmeffekt der Karies bei lokaler Beschichtung von Molaren mit Fluorid-Diamin-Silber
Zeitschrift für Kinderzahnheilkunde, Japan, 11, 33-54

59. SWARTZ, M.L., PHILLIPS, R.W., EL-TANNIR, M.D. (1958)

Tarnish of certain dental alloys
J Dent Res 37, 837-847

60. TAKAHASHI, Y., SHIMIZU, K., KATO, H., KIKUCHI, M., HAYASHI, K., HASEGAWA, J. (1982)

Surface structural changes of three types of amalgams immersed in synthetic saliva
Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi 20, 181-197

61. TANI, C., ZUCCHI, F. (1967)

Valutazione elletrochimica della resistenza alla corrosione di metalli di uso corrente nelli protesi dentarie
Minerva Stomatologica 16, 710-713

62. TENOVUO, J., MÄKINEN, K.K. (1976)

Concentration of thiocyanate and ionizable iodine in saliva of smokers and nonsmokers
J Dent Res 55, 661-663

63. TVEIT, A.B., GJERDET, N.R. (1981)

Fluoride release from a fluoride-containing amalgam, a glass ionomer cement and a silicate cement in artificial saliva
J Oral Rehabil 8, 237-241

64. VIEIRA, D.F., MARCHI, A. (1961)

Embebiçao nas resinas acrilicas e poli-amidas
Revista Faculdade de Odontologia de Sao Paulo 18, 31

65. VISSINK, A., 'S-GRAVENMADE, E.J., PANDERS, A.K., VERMEY, A., PETERSEN, J.K., VISCH, L.L., SCHAUB, R.M.H. (1983)

A clinical comparison between commercially available mucin- and CMC-containing saliva substitutes
Int J Oral Surg 12, 232-238

66. VISSINK, A., WATERMAN, H.A., 'S-GRAVENMADE, E.J., PANDERS, A.K., VERMEY, A. (1984)

Rheological properties of saliva substitutes containing mucin, carboxymethylcellulose or polyethylenoxide
J Oral Pathol 13, 22-28

67. WEBER, H. (1985)

Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen
Dtsch. Zahnärztl. Z. 40, 254-260

68. WIESENFELD, D., STEWART, A.M., MASON, D.K. (1983)

A critical assessment of oral lubrificants in patients with xerostomia
Br Dent J 155, 155-157

69. WIRZ, J., CHRIST, R. (1982)

Korrosionserscheinungen an Schrauben und Stiften bei Zahnaufbauten - eine in-vitro-Studie
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 92, 408-428

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. H. Weber möchte ich danken für die Überlassung des Themas, den persönlichen Einsatz und die umfassende wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. P. Riethe möchte ich danken für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dipl.-Ing. J. Geis-Gerstorfer verdanke ich viele Anregungen zur Thematik sowie eine Einführung in die Fragestellung der experimentellen Korrosionsforschung von dentalen Legierungen.

LEBENSLAUF

Am 10.06.1958 wurde ich, Martin Kirstein, als Sohn der Eheleute Horst und Ruth Kirstein in Düsseldorf geboren. Von 1964 bis 1968 besuchte ich die Grundschule in Roxheim bei Bad Kreuznach, von 1968 bis 1977 das Staatliche Gymnasium an der Stadtmauer Bad Kreuznach. Hier legte ich 1977 die Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1977/78 nahm ich das Studium der Medizin an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz auf. Zum Wintersemester 1979/80 begann ich das Studium der Zahnheilkunde am gleichen Ort. Nach Bestehen des Dritten Abschnitts der Ärztlichen Prüfung am 12.10.1983 erhielt ich am 28.11.1983 die Approbation als Arzt. Nach Absolvierung der Zahnärztlichen Prüfung am 13.04.1984 erhielt ich am 16.04.1984 die Approbation als Zahnarzt. Mit dem Thema "Periphere chirurgische Eingriffe bei der Behandlung der Trigeminusneuralgie" aus der Universitätsklinik für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie Mainz (Dir.: Prof. Dr. Dr. H. Scheunemann) wurde ich am 2.07.1985 an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz zum Dr.med. promoviert.

Von 1984 bis 1985 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Abt. für Zahnärztliche Prothetik I, tätig. Von 1985 bis 1986 war ich als Assistenzzahnarzt in freier Praxis angestellt, und seit 1986 bin ich als Zahnarzt in Oberursel (Ts.) niedergelassen.

1985 heiratete ich meine Frau Gunhild Kirstein, geb. Krieger.